

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-255503

(P 2002-255503 A)

(43) 公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B	3/26	C 0 1 B	4G040
	3/56		Z 4G140
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	R 5H027
// C 1 0 L	1/04	C 1 0 L	1/04

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L

(全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-56683(P2001-56683)

(22) 出願日 平成13年3月1日(2001.3.1)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000125370

学校法人東京理科大学

東京都新宿区神楽坂1-3

(72) 発明者 林 高弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

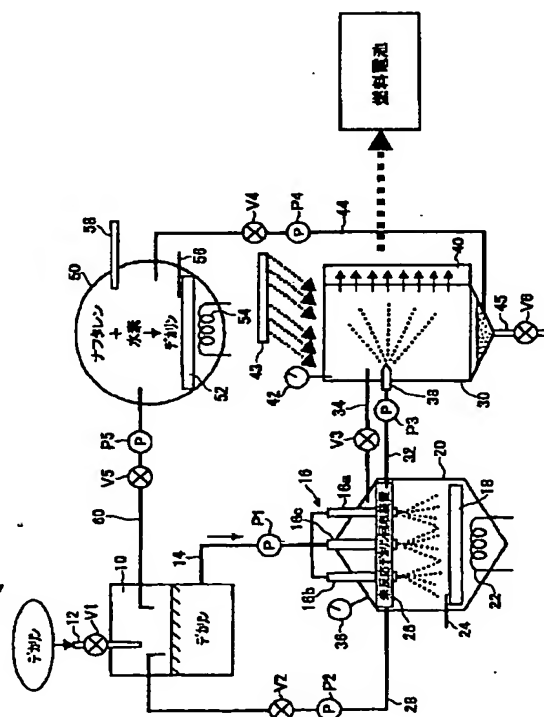
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガス生成装置

(57) 【要約】

【課題】 デカリン／ナフタレン反応を利用して水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上する。

【解決手段】 原燃料であるデカリンを貯留する貯留タンク 10、触媒及び触媒を加熱するヒータを備え、貯留タンク 10 から供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させてナフタレンと水素ガスとを生成する反応タンク 20、及び反応タンク 20 から供給されたナフタレン及び水素リッチガスから水素分離膜 40 を用いて水素ガスを分離して排出する分離タンク 30 を備えている。



--- AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、供給された燃料を加熱された触媒上で脱水素反応させる反応タンクと、前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する供給装置と、水素ガス分離手段を備え、と共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、を含む水素ガス生成装置。

【請求項 2】触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、と共にナフタレン及び水素ガスが供給され、ナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させる再生タンクを更に含む請求項 1 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 3】前記分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に含む請求項 2 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 4】前記水素ガス貯蔵タンク内の水素ガスを前記再生タンク内に供給するようにした請求項 3 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 5】水素ガスを水素ガス生成装置の外部から前記再生タンク内に供給するようにした請求項 2～4 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 6】デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、燃料が供給されたときには供給された燃料を加熱された触媒上で脱水素反応させ、ナフタレン及び水素ガスが供給されたときには供給されたナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させる反応再生兼用タンクと、前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する第 1 の供給装置と、水素ガス分離手段を備え、と共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、水素ガス及び前記分離タンク内のナフタレンを前記反応再生兼用タンクに供給する第 2 の供給装置と、を含む水素ガス生成装置。

【請求項 7】前記分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に含む請求項 6 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 8】前記水素ガス貯蔵タンク内の水素ガスを前記反応再生兼用タンクに供給するようにした請求項 7 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 9】水素ガスを水素ガス生成装置の外部から前記反応再生兼用タンクに供給するようにした請求項 6～8 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 10】脱水素反応しなかった未反応デカリンを回収する未反応デカリン回収装置を更に含む請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 11】回収した未反応デカリンを、貯留タンクまたは分離タンクに供給するようにした請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 12】脱水素反応により生じた水素ガス量を検出する水素ガス量検出器と、前記水素ガス量検出器で検出された水素ガス量が所定値以上となるように前記触媒上の燃料の量を制御する制御手段と、を更に含む請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 13】前記分離タンク内にナフタレンを貯蔵するようにした請求項 1～12 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 14】水素化反応により生成されたテトラリンまたはデカリンを貯留タンクに供給するようにした請求項 2～13 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 15】前記水素ガス分離手段は、ナフタレン及びデカリンを吸着しかつ水素ガスを透過する吸着透過装置、水素ガス分離膜、または反応によって生じたナフタレン及び水素ガスを冷却する冷却装置のいずれか 1 つである請求項 1～14 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 16】前記触媒は炭素担持 Pt 触媒、炭素担持 Pt-Ir 複合金属触媒、炭素担持 Pt-Re 複合金属触媒、及び炭素担持 Pt-W 複合金属触媒のいずれか 1 つである請求項 1～15 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 17】前記デカリンを主成分とする燃料は、デカリンとテトラリンとの混合燃料、またはデカリンを含むナフテン系燃料である請求項 1～16 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 18】前記燃料と分離してテトラリンを貯留し、該テトラリンを加熱された触媒上で、前記燃料の脱水素反応の前に脱水素反応させた請求項 1～17 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガス生成装置に係り、特に、電気自動車等の車両に搭載可能でかつ車両に搭載された燃料電池に水素ガスを供給することができる水素ガス生成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気自動車は、車両の駆動力を得るための電源としての燃料電池、及びこの燃料電池を用いて発電を行なうための燃料である水素または水素を生成するための原燃料を搭載している。水素を搭載する電気自動車では、水素ガスを圧縮して充填したボンベ、ま

たは水素を吸蔵する水素吸蔵合金や水素吸着材料により水素を搭載している。一方、原燃料を搭載する電気自動車では、原燃料としてのメタノールまたはガソリン等の炭化水素と、この原燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する水素生成装置とを搭載している。

【0003】しかしながら、水素吸蔵合金や水素吸着材料では、電気自動車に必要とされる水素貯蔵密度が不十分であり、また水素の吸蔵や吸着等を制御するのが非常に困難である。一方、原燃料を搭載する電気自動車は、水素を搭載する電気自動車に比較して、1回の燃料補給で走行可能な距離が長いという利点を有しており、炭化水素等の原燃料は水素ガスに比較して輸送等の取り扱いが容易で安全であるという利点も有している。

【0004】炭化水素の1つであるデカリン（デカヒドロナフタレン）は、常温では殆ど蒸気圧がゼロ（沸点が200℃近傍）で取り扱いし易いことから、上記の原燃料としての使用の可能性が期待されている。

【0005】デカリンの脱水素化方法としては、デカリンをコバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、テルニウム、ニッケル、及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含有する遷移金属錯体の存在下で光照射し、デカリンから水素を離脱させる方法が知られている（特公平3-9091号公報）。また、有機リン化合物のロジウム錯体の存在下、または有機リン化合物とロジウム化合物との存在下に、デカリンに光照射することによりデカリンから水素を製造する方法が知られている（特公平5-18761号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の水素生成方法を電気自動車の燃料電池等の水素使用装置に適用しようとする場合には、反応転化率が低く脱水素化によって生じたナフタレンや未反応デカリン等が混在しているため、水素使用装置に供給すると水素分圧が低いことから水素使用装置の効率が悪くなる、という問題がある。

【0007】本発明は、上記問題点を解決すべく成されたもので、デカリン／ナフタレン反応を利用して水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上することができる水素ガス生成装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために第1の発明は、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させる反応タンクと、前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する供給装置と、水素ガス分離手段を備えると共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分

離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、を含んで構成したものである。

【0009】本発明では、貯留タンク内のデカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料が触媒上で液膜状態となるように供給され、供給された燃料が加熱された触媒上で脱水素反応される。このデカリンの脱水素反応により、ナフタレン及び水素ガスが生成される。生成された水素ガスは、水素ガス分離手段によって分離して排出され、燃料電池等の水素利用装置に供給される。

【0010】本発明によれば、水素ガス分離手段によって水素ガスを分離しているため、水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上することができる。

【0011】第1の発明では、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備えると共にナフタレン及び水素ガスが供給され、ナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させてテトラリン（テトラヒドロナフタレン）を生成するか、またはデカリンを再生する再生タンクを更に設けることができる。この再生タンクは、水素生成装置と結合して設けてもよく、水素生成装置と分離してガソリンスタンド等に設置してもよい。

【0012】また、本発明では、分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に設けることができる。この水素ガス貯蔵タンクに貯蔵された水素ガスは、水素使用装置に供給したり、再生タンクに供給してナフタレンの水素化反応に利用することができる。

【0013】なお、再生タンクには、水素ガス生成装置の外部から水素ガスを供給することができる。この場合には、水の電気分解により生成した水素ガスを供給することにより、クリーンなシステムを構築することができる。

【0014】第2の発明は、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、燃料が供給されたときには供給された燃料を加熱された触媒上で脱水素反応させ、ナフタレン及び水素ガスが供給されたときには供給されたナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させる反応再生兼用タンクと、前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する第1の供給装置と、水素ガス分離手段を備えると共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、水素ガス及び前記分離タンク内のナフタレンを前記反応再生兼用タンクに供給する第2の供給装置と、を含んで構成したものである。

【0015】第2の発明は、第1の発明の反応と再生とを行なう反応再生兼用タンクを用いたものである。反応

再生兼用タンクは、燃料が供給されたときには供給されたデカリンを 200℃以上に加熱された触媒上で脱水素反応させて、またはテトラリンとデカリンとの混合燃料を 100℃以上に加熱された触媒上で脱水素反応させて、ナフタレン及び水素ガスを生成し、ナフタレン及び水素ガスが供給されたときには供給されたナフタレンを 200℃以下の加熱された触媒上で水素化反応させてテトラリンを生成するか、またはデカリンを再生する。反応再生兼用タンクでテトラリンを生成する際には、脱水素反応終了後の触媒の余熱を利用することができる。

【0016】第2の発明においても、分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に設けることができ、水素ガス貯蔵タンクを設けた場合には、水素ガス貯蔵タンク内の水素ガスを前記反応再生兼用タンクに供給して、ナフタレンの水素化反応に使用することができる。また、反応再生兼用タンクには、上記と同様に、水素ガス生成装置の外部から水素ガスを供給するようにしてもよい。

【0017】上記の第1及び第2の発明では、脱水素反応しなかった未反応デカリンを回収する未反応デカリン回収装置を更に設けることができる。この回収した未反応デカリンは、貯留タンクに戻して原燃料として使用したり、分離タンクの壁面に付着したナフタレンを除去するために分離タンクに供給したり、供給装置または第1の供給装置に供給することができる。

【0018】また、脱水素反応により生じた水素ガス量を検出する水素ガス量検出器と、水素ガス量検出器で検出された水素ガス量が所定値以上となるように触媒上の燃料の量を制御する制御手段と、を設けることにより、水素ガス生成量を所定値通りに制御することができる。

【0019】ナフタレンは、分離タンク内に貯蔵し、所定のタイミングで水素化することができる。水素化により生成されたテトラリンまたは再生されたデカリンは、貯留タンク、供給装置、または第1の供給装置に供給することができる。

【0020】上記の水素ガス分離手段は、ナフタレン及びデカリンを吸着しかつ水素ガスを透過する吸着透過装置、水素ガス分離膜、または反応によって生じたナフタレン及び水素ガスを冷却する冷却装置のいずれか1つで構成することができる。冷却装置としては、上記未反応デカリン並びに反応によって生じたナフタレンから水素ガスを冷却分離する冷却装置、吸着透過装置としては、加熱再生機能付き高表面積活性炭によるデカリン・ナフタレン吸着分離・水素ガス透過装置、を用いることができる。このデカリン・ナフタレン吸着分離・水素ガス透過装置では、高表面積活性炭によってデカリン及びナフタレンを吸着して水素ガスのみを透過すると共に、加熱再生機能によって加熱することによりデカリン及びナフタレンが高表面積活性炭より離脱され再生される。触媒は炭素担持Pt触媒、炭素担持Pt-Ir複合金属触

媒、炭素担持Pt-R複合金属触媒、及び炭素担持Pt-W複合金属触媒のいずれかを用いることができる。

【0021】デカリンを主成分とする燃料は、デカリンとテトラリンとの混合燃料を用いることにより、デカリンの脱水素反応の前にテトラリンが脱水素反応するので、速やかに水素ガスを発生させることができる。また、デカリンを主成分とする燃料として、デカリンを含むナフテン系燃料を用いてもよい。

【0022】また、貯留タンク内または貯留タンクと別のタンクに、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料と分離してテトラリンを貯留し、このテトラリンを加熱された触媒上で、燃料の脱水素反応の前に脱水素反応させることにより、燃料の脱水素反応の前に燃料の脱水素反応より速やかに多量の水素ガスを発生させることができる。このため、燃料電池を搭載した車両に本発明の水素発生装置を搭載し、始動時にテトラリンを脱水素反応させることにより始動性を良好にすることができると共に、加速時にテトラリンを脱水素反応させることにより加速応答性を良好にすることができる。

【0023】本発明ではデカリン/ナフタレン反応を利用しており、デカリンは沸点が高く常温での取り扱いが容易であり、ナフタレンは昇華、凝析、または晶析し易くナフタレンと水素ガスとの分離が容易である。また、ナフタレンは、デカリン、テトラリンを含む炭化水素系液相物質に対して揺動性(チキソトロピー)を示し、溶解し易く、他方、ナフタレンからデカリンの再生は航空燃料として公知の安定した技術を使用することができる。これにより、安全で環境に優しく、高純度の水素ガスを発生させることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の第1の実施の形態を詳細に説明する。本実施の形態は、水素ガスを燃料とする燃料電池が搭載された電気自動車に本発明の実施の形態の水素ガス生成装置を搭載したものである。本実施の形態は、デカリンを高温触媒の存在下で反応させると、ナフタレンと水素ガスとが生成されるデカリン/ナフタレン反応を利用し、水素ガス分子を吸着貯蔵するのではなく、化学結合で原燃料中に貯蔵するようにしたものである。

【0025】図1に示すように、本実施の形態は、原燃料であるデカリンを貯留する貯留タンク10、触媒及び触媒を加熱するヒータを備え、貯留タンク10から供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させてナフタレンと水素ガスとを生成する反応タンク20、及び反応タンク20から供給されたナフタレン及び水素リッチガスから水素ガスを分離する分離タンク30を備えている。

【0026】貯留タンク10には、貯留タンクに外部のガソリンスタンドや精油所等からデカリンを初期供給するためのバルブV1を備えた供給配管12が取り付けら

10

20

30

40

50

れている。貯留タンク 10 の底面側の壁面には、供給ポンプ P1 を備えた供給配管 14 の一端が取り付けられている。供給配管 14 の他端は複数に分岐され、各分岐端は反応タンク 20 の上部に取り付けられたデカリン供給装置 16 を構成する複数のデカリン噴射装置 16a, 16b, 16c の各々に接続されている。デカリン供給装置 16 は、デカリンが触媒 18 上で液膜状態となるようにデカリンを噴射または添加等によって供給する。この液膜状態は、触媒表面がデカリンによって僅かに湿潤した状態であり、過熱（デカリンの沸点を越える温度での加熱）・液膜状態での脱水素反応のとき水素ガス生成量は最大になる。これは、デカリンの蒸発速度が、基質液量（デカリンの液量）が少ない程小さくなり、蒸発速度が小さくかつ高温の状態脱水素反応させることにより転化率が向上するからである。すなわち、蒸発速度は液量・伝熱面積・加熱源と沸点との温度差の各々に比例するので、液体デカリンの量が少なければ蒸発速度が小さくなる。液体デカリンは、加熱触媒上（例えば、200～350℃）でも液膜状態で存在するので、触媒活性サイトは液相からのデカリンの速やかな吸着により充分に高い被覆度で常時補填される。すなわち、触媒表面上で液膜状態で脱水素反応させることにより、触媒表面上で気体で反応させるよりも優れた反応性が得られる。

【0027】反応タンク 20 の底面側には、触媒 18 と触媒を加熱する第 1 のヒータ 22 とで構成され、触媒が設けられた高伝熱性基板の表裏で発熱及び吸熱を同時に起こさせる触媒反応器が設けられている。触媒 18 の脱水素化側は、多孔性炭素担体に触媒金属微粒子を担持して構成されている。触媒としては、Pt、Pt-Ir、Pt-Re、Pt-W 等の貴金属系の金属を用いた炭素担持 Pt 触媒、炭素担持 Pt-Ir 複合金属触媒、炭素担持 Pt-Re 複合金属触媒、または炭素担持 Pt-W 複合金属触媒を使用することができる。また、触媒金属としてニッケル系の金属を使用してもよい。

【0028】第 1 のヒータ 22 は図 2 に示すように、オンオフ制御されるスイッチング素子 23 を介して車載バッテリー B に接続されている。また、この触媒 18 の近傍には、触媒表面の温度 Tc を検出する第 1 の温度センサ 24 が取り付けられている。

【0029】反応タンク 20 の上部には、触媒 18 表面等で蒸発した未反応の気相デカリンを冷却することにより凝縮させて回収する未反応デカリン回収装置 26 が取り付けられている。この未反応デカリン回収装置 26 は、バルブ V2 及び供給ポンプ P2 を備え、未反応デカリンを貯留タンク 10 に戻すための戻し配管 28 を介して貯留タンク 10 に接続されている。また、この未反応デカリン回収装置 26 は、供給ポンプ P3 を備えた供給配管 32 を介して、分離タンク 30 の壁面に取り付けられ分離タンク 30 の壁面に凝析して付着した固体ナフタレンに未反応デカリンを噴射する噴射弁 38 に接続され

ている。この反応タンク 20 には、水素ガスの圧力から生成された水素ガス量を検出する第 1 の水素圧センサ 36 が取り付けられている。

【0030】反応タンク 20 は、バルブ V3 を備えた供給配管 34 を介して分離タンク 30 に接続されている。分離タンク 30 の側壁には、加熱再生機能を備えると共に、デカリン、ナフタレン等の有機化合物を吸着除去し、水素を精製して透過させる吸着精製用高表面積活性炭素装置、パラジウムやパラジウム合金で構成された水素透過精製薄膜からなる水素分離膜 40 が設けられている。この水素分離膜 40 で分離された水素ガスは、水素利用装置である車載燃料電池に供給される。

【0031】分離タンク 30 の外部には、風冷または水冷によって分離タンク 30 の側壁を冷却することにより内部の気体ナフタレンを凝析させる冷却装置 43 が配置されている。冷却装置 43 で分離タンクを冷却することにより、ナフタレンが凝析し、同時に未反応デカリンを凝縮滴下し、未反応デカリンは水素ガスから分離される。一方、濃縮された水素ガスを精製し、ナフタレンとデカリンとを完全に除去するため、水素分離膜 40 を用いる。水素ガスを分離精製するにはナフタレン、デカリン等の有機化合物を吸着する能力の高い高表面積活性炭素を冷却し水素ガスだけを透過する膜、若しくはパラジウム合金製水素分離膜を用いることにより効率良く水素ガスを分離することができる。また、この分離タンク 30 には、水素ガスの圧力から生成された水素ガス量を検出する第 2 の水素圧センサ 42 が取り付けられている。なお、活性炭素に冷却吸着分離させたナフタレンとデカリンは、加熱により適宜離脱再生する。また、分離タンク 30 には、分離タンク内に貯留されたナフタレンを排出するためのバルブ V6 を備えた排出管 45 が設けられており、分離タンク 30 には、過剰に発生した余剰水素ガスを貯蔵するための図示しない予備水素貯留タンクが接続されてもよい。なお、分離タンク内に貯留されたナフタレン溶液は、排出管 45 から、ガソリンスタンド等に設けられたナフタレン貯蔵タンクに排出することができる。

【0032】本実施の形態では、更に、ナフタレンを水素化してデカリンまたはテトラリンを再生する再生タンク 50 が設けられている。再生タンク 50 は、バルブ V4 及び供給ポンプ P4 を備えた供給配管 44 を介して、分離タンク 30 の底面側に設けられたナフタレン溶液貯留器に接続されている。

【0033】再生タンク 50 の底面側には、触媒 52 と触媒を加熱する第 2 のヒータ 54 とで構成され、発熱及び吸熱を起こさせる触媒反応器が設けられている。触媒 52 の水素化側は、多孔性炭素担体に触媒金属微粒子を担持して構成されている。触媒としては、上記で説明した炭素担持 Pt 触媒、炭素担持 Pt-Ir 複合金属触媒、炭素担持 Pt-Re 複合金属触媒、または炭素担持

Pt-W複合金属触媒を使用することができる。また、触媒金属としてニッケル系の金属を使用した触媒を用いてもよい。

【0034】第2のヒータ54は図2に示すように、オンオフ制御されるスイッチング素子55を介して車載バッテリーBに接続されている。また、この触媒52の近傍には、触媒表面の温度 T_c を検出する第2の温度センサ56が取り付けられている。

【0035】また、再生タンク50には、ガソリンスタンド等の車両外部に設けられた水素ボンベや水の電気分解装置等の設備から水素ガスを供給するための水素ガス供給管58が取り付けられている。この再生タンク50は、ナフタレンと水素ガスを触媒を用いて水素化反応させてデカリンまたはテトラリンを生成させるものであり、生成されたデカリン及びテトラリンは、バルブV5及び供給ポンプP5を備えた戻し配管60を介して貯留タンク10に供給される。

【0036】図2に示すように、上記のデカリン供給装置16、未反応デカリン噴射弁38、ポンプP1~P5、バルブV1~V6、水素圧センサ36、42、温度センサ24、56、及びスイッチング素子23、55の各々は、マイクロコンピュータ等で構成された制御装置62に接続されている。

【0037】以下、本実施の形態の制御装置による制御ルーチンについて説明する。図3は、イグニッションスイッチオンで実行されるメインルーチンを示すものであり、まずステップ100において第1の触媒の温度 T_1c を取り込み、ステップ102において触媒温度 T_1c が予め定められた所定温度以下か否かを判断し、触媒温度 T_1c が所定温度以下の場合には、ステップ104において第1のヒータ22をオンし、触媒温度 T_1c が所定温度を超えている場合にはステップ106において第1のヒータ22をオフする。これにより、第1の触媒の表面温度が所定温度になるように制御される。この所定温度は、200~500℃、好ましくは200~350℃の間の温度、更に好ましくは280℃にすることができる。この理由は、所定温度を200℃未満にすると目的とする脱水素反応が高い反応速度、換言すれば十分な燃料電池出力で得られず、350℃を越えるとカーボンデポジットが生じる可能性を持ち、500℃を越えると実用的でないからである。

【0038】次のステップ108では、予め定めた所定量（触媒表面上で液膜が得られる直前の量）から徐々に供給量を増加させながらデカリンを供給し、次のステップ110において水素圧センサ36及び水素圧センサ42で検出された水素圧の平均値に基づいて、水素圧が増加しているか否かを判断する。水素圧が増加している場合にはステップ108に戻って、デカリン供給量を徐々に増加することを繰り返す。これにより、乾燥した触媒上にデ

カリンが徐々に供給され、触媒表面が徐々に湿潤して行き、デカリンが液膜状態で供給されるので、水素発生量が最大値に近づく。

【0039】一方、ステップ110において水素圧が低下していると判断されたときは、デカリン供給量が液膜状態より過剰に供給された場合であるので、ステップ112においてデカリン供給量を徐々に減少させながら供給する。ステップ114では、水素圧が低下したか否かを判断し、水素圧が上昇する場合にはステップ112に戻ってデカリン供給量を徐々に減少することを繰り返す。水素圧が低下する場合には、ステップ108に戻ってデカリン供給量を徐々に増加して供給することを繰り返す。

【0040】これにより、デカリンが触媒表面上で常に液膜状態で保持され、水素圧、すなわち水素ガス発生量が最大になるようにデカリンが供給される。

【0041】このようにして生成された水素リッチガスは、バルブV3を開くことにより気相のデカリン及びナフタレンと共に分離タンク30に供給され、分離タンク30では冷却装置43による冷却によりデカリンが凝縮され、かつナフタレンが凝析され、水素分離膜40により水素ガスが微量のデカリンとナフタレンから分離されて排出され、高純度の水素ガスが燃料電池に供給される。燃料電池で発生した電力は、電気自動車に搭載されているモータに供給されてモータが駆動されると共に、車載バッテリーBに供給されて蓄電され、また車載電装品等の負荷に供給される。

【0042】なお、分離タンク内の水素ガスを加圧または高圧状態にしたり、分離タンクの水素ガス出側の圧力を低圧（例えば、負圧）にしたりすることで、水素分離膜による水素分離効率を向上させることができる。上記では、ヒータにより触媒を加熱する例について説明したが、燃料電池で発生する排熱を利用して触媒を加熱してもよく、余剰水素ガスやメチルシクロヘキサン、デカリン貯留タンク内で発生した低沸点炭化水素不純物蒸気等を燃焼させて触媒を加熱してもよい。

【0043】図16は、デカリン貯留タンク内に発生した低沸点炭化水素不純物蒸気（炭化水素ガス）を燃焼させて触媒を加熱する例を示すものである。触媒18は、上記のように構成された脱水素化側の触媒18Aと脱水素側の裏面に設けられた酸化側の遷移金属酸化物触媒18Bとにより構成されており、触媒18Aと触媒18Bとが高伝熱性基板を介して担持されている。遷移金属酸化物触媒18B側には、燃焼室18Cが形成されており、この燃焼室18Cは、配管21を介して炭化水素ガスと空気を混合する混合器23に連通されている。混合器23には、バルブV7を備えた空気供給管25が接続されており、また混合器23は、バルブV8を備えた蒸気供給配管27を介してデカリン貯留タンク10の炭化水素ガスが充填する部分に接続されている。

【0044】触媒18は、脱水素側の裏面により、デカリン貯蔵タンクより供給される炭化水素ガスと空気の混合物を遷移金属酸化物触媒により完全酸化し、必要な脱水素吸熱反応熱を供給する。

【0045】また、上記では燃料としてデカリンを貯留タンクに貯留する例について説明したが、デカリンとテトラリンとを混合したデカリンを主成分とする燃料、またはデカリンを含むナフテン系炭化水素燃料を用いても良く、デカリンを貯留する貯留タンクとは別に、テトラリンを貯留するテトラリン貯留タンクを設けてもよい。10
テトラリンは、デカリンより速やかに脱水素反応が起きるので、テトラリンを用いることにより車両の始動時や加速時等のように速やかに水素ガスを発生させたいとき有効である。

【0046】図3に示す水素ガス生成処理が実行されている間に、図4に示す割り込みルーチンが所定時間毎に実行され、ステップ120において未反応デカリン回収タイミングが否かが判断され、未反応デカリン回収タイミングである場合は、ステップ122において未反応デカリン回収処理を設定してメインルーチンにリターンする。これにより、バルブV2を開いてポンプP2が所定時間駆動された後バルブV2が閉じられてポンプP2が停止され、未反応デカリン回収装置26に回収されたデカリンが戻り配管28を介して所定量貯留タンク10に供給される。20

【0047】一方、ステップ120で未反応デカリン回収タイミングで無いと判断されたときは、ステップ124においてナフタレン除去処理を設定してメインルーチンにリターンする。これにより、噴射弁38が開かれ、ポンプP3が所定時間駆動され、未反応デカリン回収装置26に回収された未反応デカリンが噴射弁38から分離タンク30壁面に付着しているナフタレンに噴射される。これにより分離タンクの壁面に付着しているナフタレンが溶解して壁面から除去され、分離タンクの底面側に貯留される。そして、車両が停止した時等に、分離タンク30に設けられているバルブV6を開くことにより、ガソリンスタンド等に設けられている回収タンク等に排出される。回収タンクによって回収されたナフタレンは、ガソリンスタンド等に設けられている水素ボンベや水の電気分解装置により発生された水素ガスを用いて水素化されるか、または精油所等で水素化されデカリンが再生され、ガソリンスタンド等において再度原燃料として貯留タンクに供給される。30

【0048】なお、分離タンク壁面に付着しているナフタレンを除去する際には、壁面に付着しているナフタレンに未反応デカリンを噴射しながら図示しない加振装置を用いて分離タンクを振動させるのが好ましい。また、電気自動車が無れた路面を走行しているときには、加振装置を用いなくても路面の凹凸によって分離タンクが振動するので、このナフタレン除去処理を電気自動車が無

れた路面を走行しているときに行うようにしてもよい。この場合には加振装置は不要である。なお、凝析したナフタレンは、高圧エアーを噴射することにより除去したり、分離タンク壁面にヒータを設けて所定温度（例えば、80℃程度）に加熱して除去したりしてもよい。

【0049】車両を停止させてイグニッションスイッチをオフすると、図5の割り込みルーチンが起動され、ステップ130においてポンプP1を停止してデカリン供給装置16を停止させてデカリン供給を停止すると共に、第1のヒータ22をオフすることにより、水素ガスの生成を停止させる。なお、デカリン供給を停止した後も少量の水素ガスが発生するので、発生した水素ガスは図示しない予備水素貯蔵タンクに貯蔵するようにすればよい。

【0050】次のステップ134において第2の触媒の触媒温度T2cを取り込み、ステップ136において触媒温度T2cが予め定められた所定温度T2o以下か否かを判断し、触媒温度T2cが処置温度T2o以下の場合には、ステップ138において第2のヒータ54をオンし、触媒温度が処置温度を超えている場合にはステップ140において第2のヒータ54をオフする。これにより、触媒温度が所定温度になるように制御される。この所定温度は、150～200℃の間の温度、好ましくは150℃近傍の温度を採用することができる。

【0051】次のステップ142では、バルブV4を開いてポンプP4を駆動し、供給配管44を介してナフタレンと未反応デカリンとの混合液を再生タンク50に供給する。また、これと同時に、ガソリンスタンドに設けられている水素ボンベまたは水の電気分解装置から得られる水素ガスを再生タンクに供給し、所定温度に制御された触媒52上でナフタレン水素化反応を行ってデカリンを再生し、バルブV5を開いてポンプP5を駆動し、供給配管60を介して再生デカリンを貯留タンク10に回収する。このとき、再生タンク内の水素ガスは、加圧または高圧にするのが好ましい。

【0052】なお、簡易かつ速やかにナフタレン水素化を行なう場合には、水素ガスを加圧せずに、触媒温度を上記より低温にしてテトラリンを生成させ、それを貯留タンクに供給するようにしてもよい。

【0053】上記では、再生タンク50を車両に搭載する例について説明したが、再生タンクをガソリンスタンド等に設置し、ガソリンスタンド等で水を電気分解して得られる水素を供給してデカリンを再生してもよい。

【0054】次に、図6を参照して第2の実施の形態について説明する。本実施の形態は、第1の実施の形態の反応タンクと再生タンクとを一体にした1つの反応再生兼用タンクを用いてデカリン脱水素反応とナフタレン水素化反応とを切り換えて行なうようにしたものであり、燃料は第1の実施の形態で使用した燃料を用いることができる。なお、図6において図1と対応する部分には同

一符号を付して説明を省略する。

【0055】図6に示すように、本実施の形態では、図1の反応タンク及び再生タンクに代えて、反応再生兼用タンク70が設けられている。反応再生兼用タンク70には、デカリン脱水素反応時及びナフタレン水素化反応時に使用されるヒータ68及び上記で説明した貴金属系の触媒66からなる反応器が設けられている。また、反応再生兼用タンク70の上部には、未反応デカリン及び再生されたデカリン（テトラリンを再生する場合にはテトラリン）を液相状態で回収するデカリン回収装置64

が設けられている。このデカリン回収装置64は、戻り配管28を介して貯留タンク10に接続されている。

【0056】また、分離タンク30で分離された余剰水素ガスを貯蔵する予備水素貯蔵タンク72が設けられ、この予備水素貯蔵タンク72は、バルブV7を備えた配管74を介して分離タンク30の水素ガス排出側に接続されると共に、バルブV8を備えた配管76を介して反応再生兼用タンク70に接続されている。

【0057】本実施の形態では、イグニッションスイッチがオンされると、図3で説明したようにヒータ68により触媒66が200～350℃に加熱され、デカリンが液膜状態で供給されて水素ガスが生成される。生成された水素ガスは分離タンク30で高純度水素ガスとして分離され、燃料電池に供給されると共に、バルブV7を開くことにより余剰水素ガスが予備水素貯蔵タンク72に貯蔵される。このとき、上記の第1の実施の形態で説明したように、所定のタイミングで未反応デカリン回収処理及び及び凝析して分離タンク壁面に付着したナフタレンの除去処理が行われる。

【0058】イグニッションスイッチがオフされると燃料電池による発電が停止されるので、上記で説明したように、反応再生兼用タンクへのデカリン供給が停止されると共に、触媒の温度が150～200℃、好ましくは150℃近傍の温度に制御される。また、分離タンク30に貯留されているナフタレンと予備水素貯蔵タンク72に貯蔵されている水素ガスとが、反応再生兼用タンク70へ供給され、加圧または高圧水素ガス下でナフタレン水素化反応によりデカリンが再生され、再生されたデカリンは戻り配管を介してデカリン貯留タンクに供給される。

【0059】イグニッションスイッチオフ直後では、触媒の温度が高温になっているので、触媒の余熱を利用してテトラリンを生成し、生成したテトラリンを貯留タンクに戻すようにしてもよい。この場合には、テトラリンが混入されかつデカリンを主成分とする原燃料が反応再生兼用タンクの触媒に液膜状態で供給される。反応再生兼用タンクでテトラリンを生成する際には、脱水素反応終了後の触媒の余熱を利用することができるので、生成する際に更にエネルギーを加えることなくテトラリンを生成することができる。

【0060】本実施の形態によれば、反応タンク及び再生タンクを1つの反応再生兼用タンクで構成したので、装置を小型化することができる。また、1つの触媒によりデカリン脱水素化及びナフタレン水素化を行い、イグニッションオフ直後のデカリン脱水素化による余熱をナフタレン水素化に利用しているので、エネルギー消費量を少なくすることができる。

【0061】次に、反応器等の他の例について説明する。以下で説明する例は、上記の各実施の形態に適用することができる。

【0062】図7の反応器は、ヒータによる加熱、燃料電池の余熱、または余剰水素ガスの燃焼等によって加熱される熱伝導体80を挟むように触媒82を配置したものである。デカリンは、デカリン供給装置の噴射装置から各々の触媒82に液膜状態で供給される。

【0063】図8(A)は、液状の反応器を用いたものである。図8(B)に示すように、デカリン供給装置は、多数の噴出孔が穿設された噴出部84が歯歯状に配列された一対のデカリン供給装置86を、一方のデカリン供給装置の噴出部間に他方のデカリン供給装置の噴出部が位置するように配置して構成されている。図7と同様に熱伝導体80を挟むように触媒82を配置して構成した反応器は、各デカリン供給装置の噴出部間に位置するように液状に屈曲して配置されている上記の各反応器によれば、熱伝導体の両側に触媒を配置しているので、デカリン脱水素化及びナフタレン水素化における熱効率を向上させることができる。

【0064】図9は、未反応デカリン回収装置の他の例を示すものである。この未反応デカリン回収装置は、未反応のデカリン及びデカリン脱水素化により生じたナフタレンを効率よく回収するために、反応タンクの触媒82に近接して配置されている。触媒82は、触媒を支持する熱伝導体80上に設けられている。この未反応デカリン回収装置は、触媒にできるだけ近接して配置され、気体を段階的に冷却する複数の冷却部を備えている。触媒に最も近接した第1冷却部85は、気相デカリンを液化するために使用され、デカリン供給装置86から供給され触媒で蒸発した気体を第1の所定温度（例えば、80～190℃）に冷却する。これにより、デカリンが液化され、再度触媒上に供給される。また、第1冷却部85の上方に位置する第2冷却部87は、第1冷却部85を通過した気体を第1の所定温度より低い第2の所定温度（例えば、80℃以下）に冷却する。これにより、ナフタレンが凝析され、ナフタレン回収タンクに供給される。

【0065】図9の例では、反応タンク内でナフタレンを凝析しているので、分離タンクを冷却する冷却装置は不要になる。また、この例では、蒸発したデカリンを迅速に液化して回収し再度触媒上に戻すことができるので、水素ガス生成効率及び生成速度を向上させることが

できる。

【0066】図10は、燃料電池等の水素利用装置の排熱を利用して触媒を加熱する構成を示すものである。触媒は、6つの板状触媒18A～18Dを反応面が外側を向きかつ加熱面が対向すると共に、内部に空洞が生じるように、矩形状に組み合わせて構成されている。

【0067】触媒の反応面側には、デカリン供給装置86からデカリンが液膜状態で供給され、内部には水素利用装置の排熱が伝導されて加熱される。なお、この排熱は、回収タンク90の触媒加熱、及び分離タンクのナフタレン除去にも利用することができる。

【0068】図11は、反応器の他の例を示すものであり、触媒92は円盤状に形成され、デカリンはデカリン供給装置86から触媒表面の一部分に供給される。触媒を回転した状態で、デカリン供給装置からデカリンを供給すると、触媒上のデカリン供給部が徐々に移動するので、デカリンを過剰に供給した場合においても触媒が一回転する間に触媒上のデカリン供給部分で液膜状態を生成することができ、これにより高水素ガス転換率で常時水素ガスを発生することができる。

【0069】図12は、図8(A)と略同様の構成であり、多数の噴出孔を左右に備えた噴出部84を櫛歯状に配列したデカリン供給装置86を用い、噴出部84間に熱伝導体80及び触媒82からなる反応器を配列したものである。

【0070】図13は、分離タンク30内に水素ガス分離膜で構成されたピストン41を摺動可能配置したものである。このピストン41は、ばね等の付勢手段によって常時分離タンク30の容積が減少する方向に付勢されており、分離タンク内に水素リッチガスを供給することにより、付勢手段の付勢力に抗して移動されるため、分離タンク30内の水素リッチガスを加圧または高圧状態とすることができるので、水素ガス分離性能を向上し、高純度水素を水素利用装置に供給することができる。なお、本実施の形態ではピストンを用いて水素ガスを高圧状態にしたが、ピストンに代えて水素加圧器を用いることにより水素ガスを高圧状態にすることもできる。なお、図13において、水素分離膜の水素ガス出側を負圧にすることで水素ガス分離性能を向上することもできる。

【0071】図14は、燃料電池等の水素利用装置に直接水素分離膜40、及び触媒と熱伝導体とからなる反応器96を配置し、水素利用装置の外部からデカリンを供給して、配管を用いることなく水素利用装置に水素ガスを供給するようにしたものである。この例によれば、水素利用装置に直接水素分離膜及び反応器を配置したので、装置を小型化することができると共に、水素利用装置からの排熱を効率よく利用することができる。

【0072】図15は、分離タンク壁面に付着したナフタレンを除去する方法を概念的に示したものである。こ

のナフタレンは、温水（例えば、80℃以上）、電流による加熱、高圧エアの供給、振動等によって除去することができる。

【0073】上記の実施の形態では、水素利用装置として車載燃料電池を例に説明したが、本発明は車載燃料電池以外の水素利用装置に適用することができる。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、デカリン/ナフタレン反応を利用して生成した水素ガスを分離するようにしているため、水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上することができる、という効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態を示す概略図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態の制御装置を示すブロック図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態のメインルーチンを示す示すブロック図である。

【図4】本発明の第1の実施の形態の所定時間毎に実施される割り込みルーチンを示す流れ図である。

【図5】本発明の第1の実施の形態をイグニッションスイッチオフで割り込まれる割り込みルーチンを示す流れ図である。

【図6】本発明の第2の実施の形態を示す概略図である。

【図7】本発明の反応器の他の例を示す概略図である。

【図8】(A)は本発明の反応器の更に他の例を示す概略図であり、(B)は(A)のB部の拡大図である。

【図9】反応器と冷却装置とを示す概略図である。

【図10】排熱を利用した反応器を示す概略図である。

【図11】回転円盤状の触媒を利用した反応器を示す概略図である。

【図12】(A)は本発明の反応器の更に他の例を示す概略図であり、(B)は(A)のB部の拡大図である。

【図13】内部を加圧または高圧にする分離タンクを示す概略図である。

【図14】水素利用装置に水素分離膜を組み込んだ水素生成装置を示す概略図である。

【図15】タンク壁面に付着したナフタレンを除去する状態を示す概念図である。

【図16】本実施の形態の触媒加熱部分の他の例を示す概略図である。

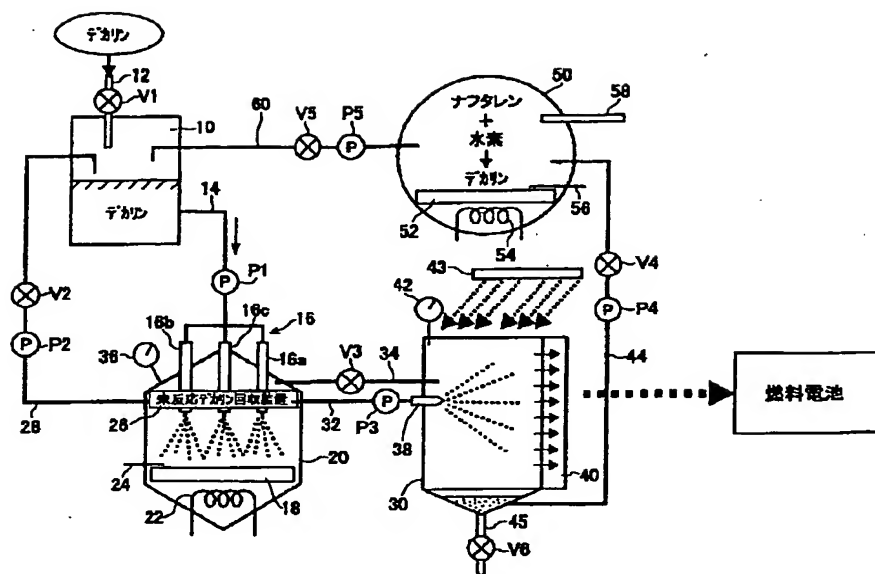
【符号の説明】

- 10 貯留タンク
- 20 反応タンク
- 30 分離タンク
- 40 水素分離膜
- 50 再生タンク

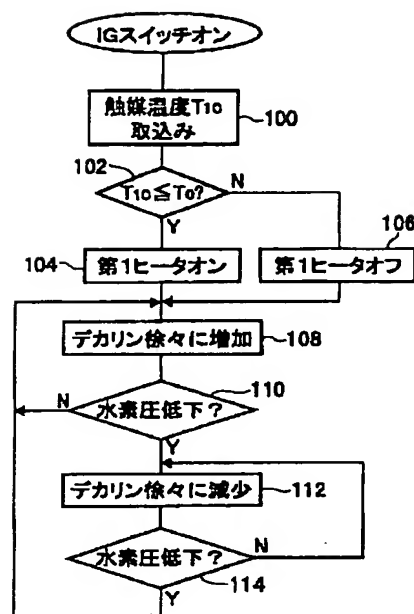
(10)

特開2002-255503

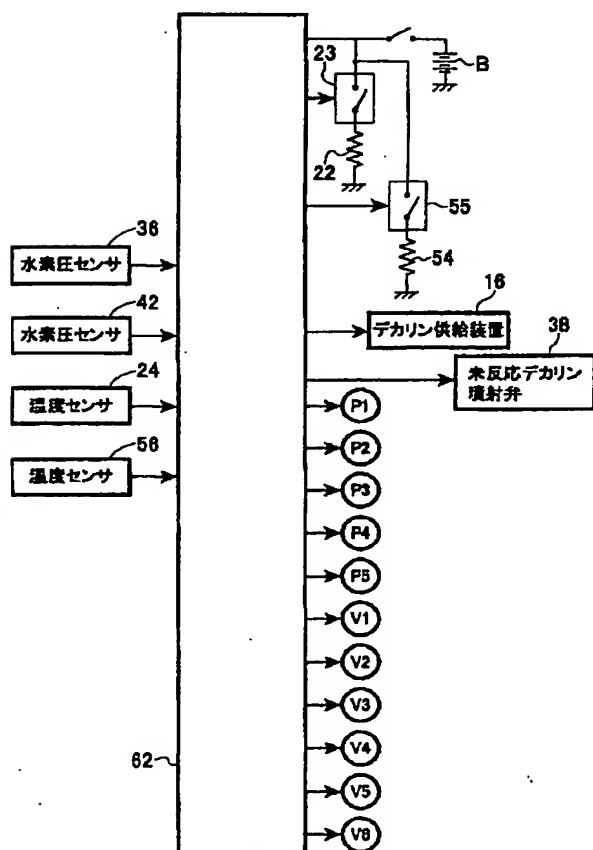
【図1】



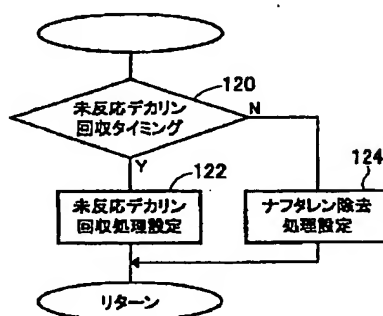
【図3】



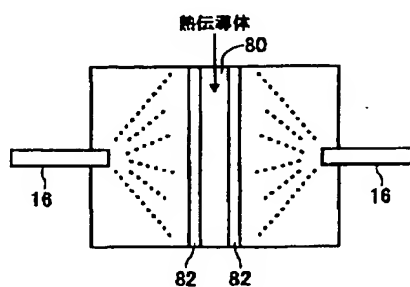
【図2】



【図4】



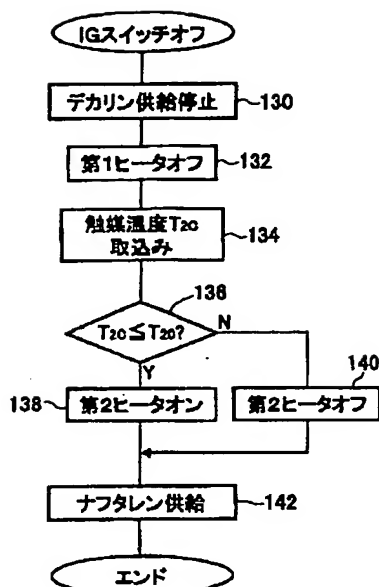
【図7】



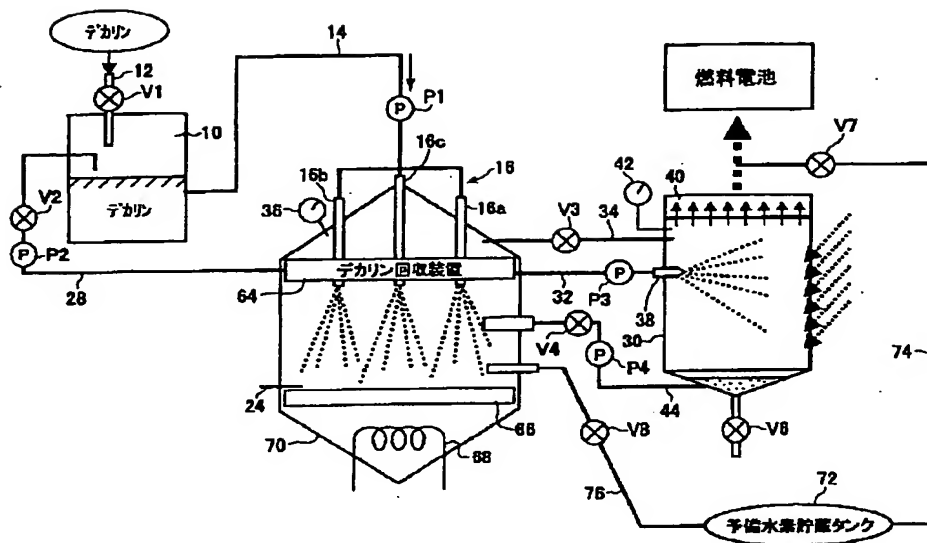
(11)

特開2002-255503

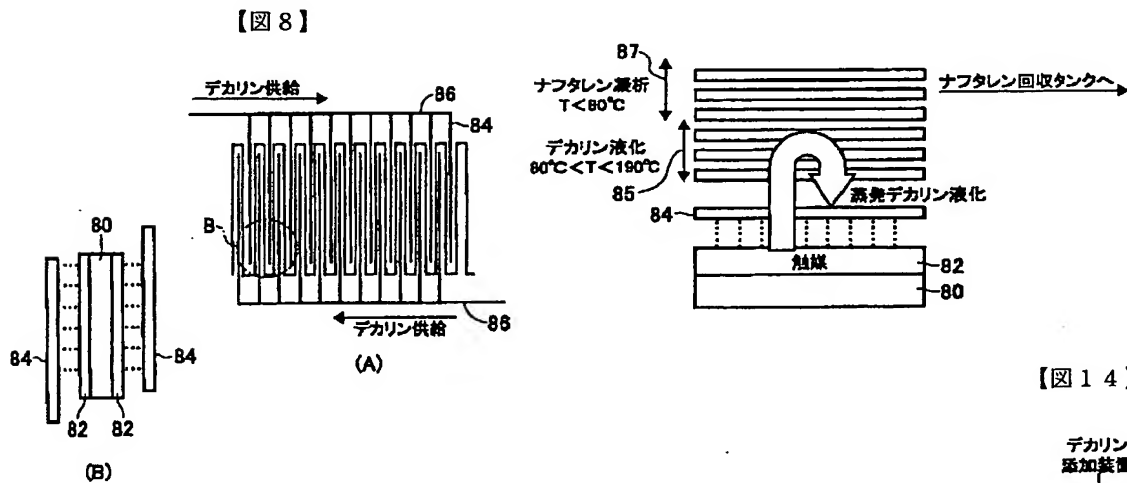
【図5】



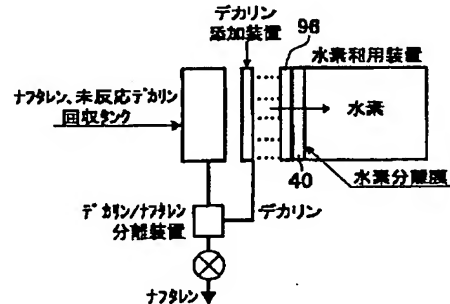
【図6】



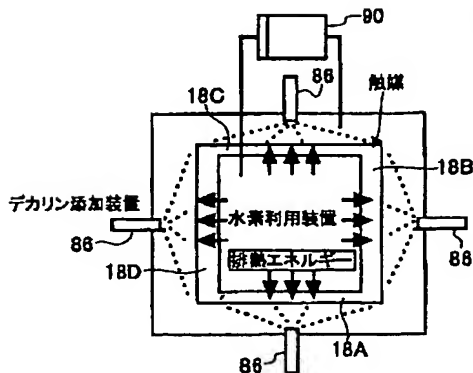
【図9】



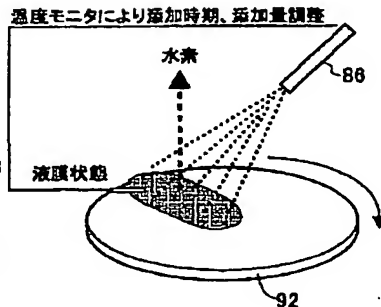
【図14】



【図10】



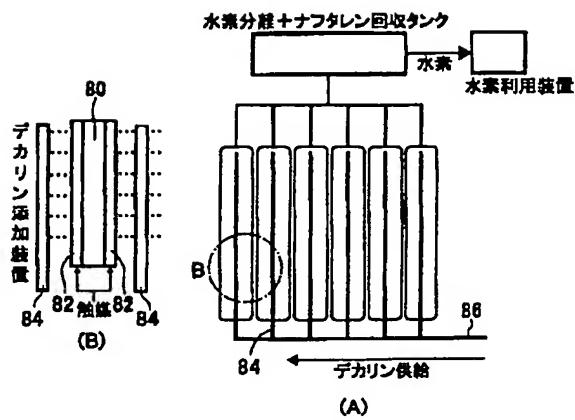
【図11】



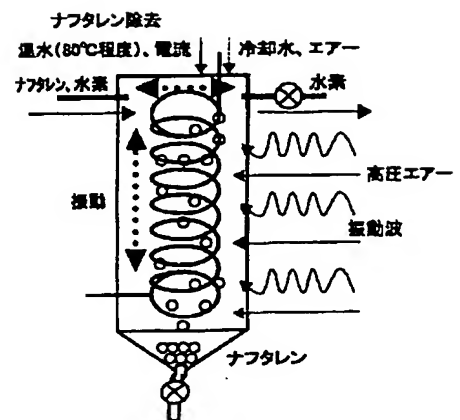
(12)

特開2002-255503

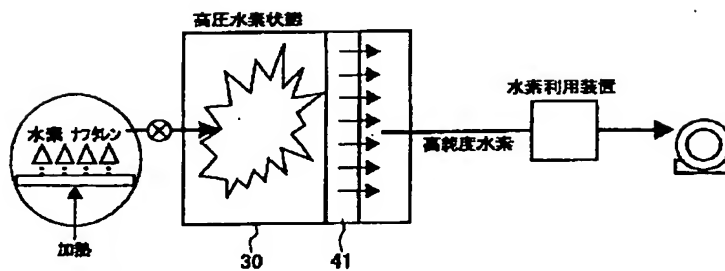
【図12】



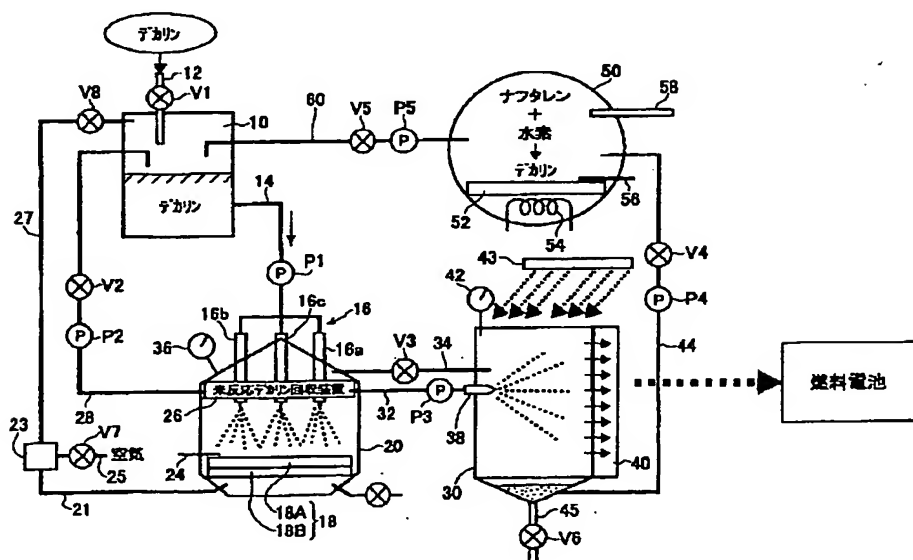
【図15】



【図13】



【図16】



(13)

特開2002-255503

フロントページの続き

(72)発明者 石切山 守
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72)発明者 杉山 雅彦
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 齋藤 泰和
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法
人東京理科大学内
Fターム(参考) 4G040 DA03 DA04 DC03 FA02 FC01
FE01
4G140 DA03 DA04 DC03 FA02 FC01
FE01
5H027 BA13 BA16 KK00 MM01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255503

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C01B 3/26
C01B 3/56
H01M 8/06
// C10L 1/04

(21)Application number : 2001-056683

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
SCIENCE UNIV OF TOKYO

(22)Date of filing : 01.03.2001

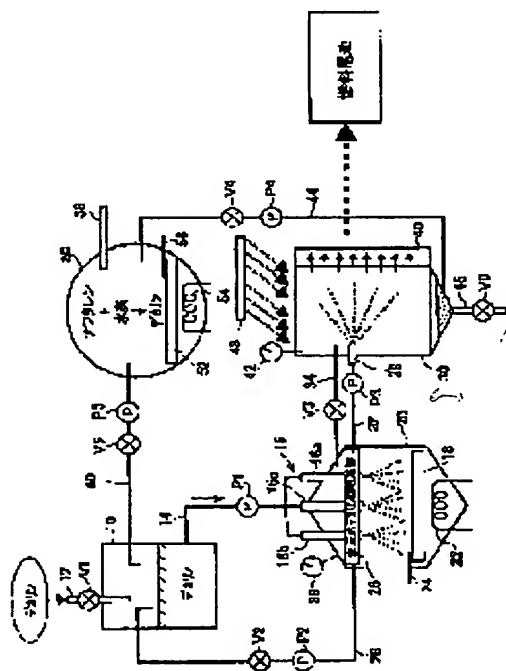
(72)Inventor : HAYASHI TAKAHIRO
ISHIKIRIYAMA MAMORU
SUGIYAMA MASAHIKO
SAITO YASUKAZU

(54) HYDROGEN GAS GENERATION EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an efficiency of a hydrogen use equipment by supplying high purity hydrogen to the hydrogen use equipment by utilizing a reaction of decalin/naphthalene.

SOLUTION: A storage tank 10 which stores decalin which is a fuel, and a catalyst and a heater for heating the catalyst are provided. A reaction tank 20 which forms naphthalene and hydrogen gas by dehydrogenation of decalin supplied from the storage tank 10 on the heated catalyst is provided, and a separation tank 30 which separates and emits the hydrogen gas from naphthalene and a hydrogen rich gas which is supplied reaction tank 20 by using hydrogen separation membranes 40, is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The reservoir tank which stores the fuel which uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin, The reaction tank which carries out dehydrogenation on the catalyst which it had [catalyst] the heater which heats a catalyst and a catalyst, and had the supplied fuel heated, The feeder which supplies the fuel in said reservoir tank to said reaction tank so that it may be in a liquid membrane condition on said catalyst, Hydrogen gas generation equipment containing the liberating tank which the naphthalene and hydrogen gas which were produced by the dehydrogenation of a decalin are supplied while having a hydrogen gas separation means, and separates and discharges hydrogen gas with said hydrogen gas separation means.

[Claim 2] Hydrogen gas generation equipment according to claim 1 which contains further the playback tank which carries out a hydrogenation reaction on the catalyst which naphthalene and hydrogen gas were supplied [catalyst] while having the heater which heats a catalyst and a catalyst, and had naphthalene heated.

[Claim 3] Hydrogen gas generation equipment according to claim 2 which contains further the hydrogen gas storage tank which stores the surplus hydrogen gas discharged from said liberating tank.

[Claim 4] Hydrogen gas generation equipment according to claim 3 which supplied the hydrogen gas in said hydrogen gas storage tank in said playback tank.

[Claim 5] Hydrogen gas generation equipment of claim 2-4 which supplied hydrogen gas in said playback tank from the exterior of hydrogen gas generation equipment given in any 1 term.

[Claim 6] The reservoir tank which stores the fuel which uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin, Dehydrogenation is carried out on the catalyst which had the fuel supplied when it had the heater which heats a catalyst and a catalyst and a fuel was supplied heated. The reaction playback combination tank which carries out a hydrogenation reaction on the catalyst which had naphthalene supplied when naphthalene and hydrogen gas were supplied heated, The 1st feeder which supplies the fuel in said reservoir tank to said reaction tank so that it may be in a liquid membrane condition on said catalyst, The liberating tank which the naphthalene and hydrogen gas which were produced by the dehydrogenation of a decalin are supplied while having a hydrogen gas separation means, and separates and discharges hydrogen gas with said hydrogen gas separation means, Hydrogen gas generation equipment containing the 2nd feeder which supplies the naphthalene in hydrogen gas and said liberating tank to said reaction playback combination tank.

[Claim 7] Hydrogen gas generation equipment according to claim 6 which contains further the hydrogen gas storage tank which stores the surplus hydrogen gas discharged from said liberating tank.

[Claim 8] Hydrogen gas generation equipment according to claim 7 which supplied the hydrogen gas in said hydrogen gas storage tank to said reaction playback combination tank.

[Claim 9] Hydrogen gas generation equipment of claim 6-8 which supplied hydrogen gas to said reaction playback combination tank from the exterior of hydrogen gas generation equipment given in any 1 term.

[Claim 10] Hydrogen gas generation equipment of claim 1-9 which contains further the unreacted decalin recovery system which collects the unreacted decalins which did not carry out dehydrogenation given in any 1 term.

[Claim 11] Hydrogen gas generation equipment of claim 1-10 which supplied the collected unreacted decalin to the reservoir tank or the liberating tank given in any 1 term.

[Claim 12] Hydrogen gas generation equipment of claim 1-11 which includes further the hydrogen capacity detector which detects the hydrogen capacity produced by dehydrogenation, and the control means which controls the amount of the fuel on said catalyst so that the hydrogen capacity detected with said hydrogen capacity detector becomes beyond a predetermined value given in any 1 term.

[Claim 13] Hydrogen gas generation equipment of claim 1-12 which stored naphthalene in said liberating tank given in any 1 term.

[Claim 14] Hydrogen gas generation equipment of claim 2-13 which supplied the tetralin or decalin generated by the hydrogenation reaction to the reservoir tank given in any 1 term.

[Claim 15] Said hydrogen gas separation means is hydrogen gas generation equipment of claim 1-14 which is any one of the cooling systems which cool the naphthalene and hydrogen gas which were produced by the adsorption transparency equipment which adsorbs naphthalene and a decalin and penetrates hydrogen gas, the hydrogen gas separation membrane, or the reaction given in any 1 term.

[Claim 16] Said catalyst is hydrogen gas generation equipment of claim 1-15 which is any one of a carbon support Pt catalyst, a carbon support Pt-Ir compound metal catalyst, a carbon support Pt-Re compound metal catalyst, and the carbon support Pt-W compound metal catalysts given in any 1 term.

[Claim 17] The fuel which uses said decalin as a principal component is hydrogen gas generation equipment of claim 1-16 which is the composite fuel of a decalin and a tetralin, or a naphthene fuel containing a decalin given in any 1 term.

[Claim 18] Hydrogen gas generation equipment of claim 1-17 given in any 1 term which carried out dehydrogenation before the dehydrogenation of said fuel on the catalyst which it dissociated [catalyst] with said fuel, and the tetralin was stored [catalyst], and had this tetralin heated.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hydrogen gas generation equipment which can supply hydrogen gas to the fuel cell which could be built over hydrogen gas generation equipment, and could carry in cars, such as an electric vehicle, especially, and was carried in the car.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional electric vehicle carries the original fuel for generating the hydrogen or hydrogen which is a fuel for generating electricity using the fuel cell as a power source for obtaining the driving force of a car, and this fuel cell. In the electric vehicle in which hydrogen is carried, hydrogen is carried with the bomb compressed and filled up with hydrogen gas or the hydrogen storing metal alloy which carries out occlusion of the hydrogen, or the hydrogen adsorption ingredient. On the other hand, in the electric vehicle carrying a original fuel, hydrocarbons, such as a methanol as a original fuel or a gasoline, and the hydrogen generation equipment which carries out steam reforming of this original fuel, and generates hydeogen-rich gas are carried.

[0003] However, a hydrogen storing metal alloy and the hydrogen adsorption ingredient of the hydrogen storage consistency needed for an electric vehicle are inadequate, and it is very difficult to control the occlusion of hydrogen, adsorption, etc. On the other hand, the electric vehicle carrying a original fuel has the advantage that the distance it can run by one refueling is long, as compared with the electric vehicle in which hydrogen is carried, and original fuels, such as a hydrocarbon, also have the advantage that the handling of transportation etc. is easy, and that it is safe as compared with hydrogen gas.

[0004] The possibility of use as the above-mentioned original fuel is expected from vapor pressure almost dealing with the decalin (decahydronaphthalene) which is one of the hydrocarbons by zero (the boiling point being about 200 degrees C) in ordinary temperature, and it being easy to carry out.

[0005] The method of making it secede from hydrogen is learned from Mitsuteru putting and a decalin under existence of the transition metal complex which contains at least one sort of transition metals chosen from cobalt, a rhodium, iridium, iron, TERUNIUMU, nickel, and platinum in a decalin as the dehydrogenation approach of a decalin (JP,3-9091,B). Moreover, the method of manufacturing hydrogen from a decalin by carrying out an optical exposure to a decalin under existence of the rhodium complex of an organic phosphorous compound or existence with an organic phosphorous compound and a rhodium compound is learned (JP,5-18761,B).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since naphthalene, an unreacted decalin, etc. which the reaction invert ratio produced by dehydrogenation low are intermingled when it is going to apply the above-mentioned conventional hydrogen generation method to hydrogen use equipments, such as a fuel cell of an electric vehicle, there is a problem that the effectiveness of hydrogen use equipment worsens since the hydrogen partial pressure is low when hydrogen use equipment is supplied.

[0007] This invention was accomplished that the above-mentioned trouble should be solved, supplies the hydrogen gas of a high grade to hydrogen use equipment using a decalin / naphthalene reaction, and aims at offering the hydrogen gas generation equipment which can improve the effectiveness of

hydrogen use equipment.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The reservoir tank which stores the fuel with which the 1st invention uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin in order to attain the above-mentioned purpose, The reaction tank which carries out dehydrogenation on the catalyst which it had [catalyst] the heater which heats a catalyst and a catalyst, and had the supplied decalin heated, The feeder which supplies the fuel in said reservoir tank to said reaction tank so that it may be in a liquid membrane condition on said catalyst, While having a hydrogen gas separation means, the naphthalene and hydrogen gas which were produced by the dehydrogenation of a decalin are supplied, and it constitutes including the liberating tank which separates and discharges hydrogen gas with said hydrogen gas separation means.

[0009] In this invention, it is supplied and dehydrogenation is carried out on the catalyst with which the supplied fuel was heated so that the fuel which uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin in a reservoir tank may be in a liquid membrane condition on a catalyst. Naphthalene and hydrogen gas are generated by the dehydrogenation of this decalin. The generated hydrogen gas is separated and discharged by the hydrogen gas separation means, and is supplied to hydrogen use equipments, such as a fuel cell.

[0010] According to this invention, since the hydrogen gas separation means has separated hydrogen gas, the hydrogen gas of a high grade can be supplied to hydrogen use equipment, and the effectiveness of hydrogen use equipment can be improved.

[0011] In the 1st invention, while having the heater which heats a catalyst and a catalyst, naphthalene and hydrogen gas are supplied, and the playback tank which is made to carry out a hydrogenation reaction on the catalyst which had naphthalene heated, and generates a tetralin (tetrahydronaphthalene), or reproduces a decalin can be formed further. It may combine with hydrogen generation equipment, you may prepare, it may dissociate with hydrogen generation equipment, and this playback tank may be installed in a gas station etc.

[0012] Moreover, in this invention, the hydrogen gas storage tank which stores the surplus hydrogen gas discharged from the liberating tank can be formed further. The hydrogen gas stored in this hydrogen gas storage tank can be supplied to hydrogen use equipment, or can be supplied to a playback tank and is applicable to the hydrogenation reaction of naphthalene.

[0013] In addition, hydrogen gas can be supplied to a playback tank from the exterior of hydrogen gas generation equipment. In this case, a clean system can be built by supplying the hydrogen gas generated by the electrolysis of water.

[0014] The reservoir tank which stores the fuel with which the 2nd invention uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin, Dehydrogenation is carried out on the catalyst which had the fuel supplied when it had the heater which heats a catalyst and a catalyst and a fuel was supplied heated. The reaction playback combination tank which carries out a hydrogenation reaction on the catalyst which had naphthalene supplied when naphthalene and hydrogen gas were supplied heated, The 1st feeder which supplies the fuel in said reservoir tank to said reaction tank so that it may be in a liquid membrane condition on said catalyst, The liberating tank which the naphthalene and hydrogen gas which were produced by the dehydrogenation of a decalin are supplied while having a hydrogen gas separation means, and separates and discharges hydrogen gas with said hydrogen gas separation means, The naphthalene in hydrogen gas and said liberating tank is constituted including the 2nd feeder supplied to said reaction playback combination tank.

[0015] The 2nd invention uses the reaction playback combination tank which performs the reaction and playback of the 1st invention. A reaction playback combination tank carries out dehydrogenation of the decalin supplied when a fuel was supplied on the catalyst heated by 200 degrees C or more. Or dehydrogenation of the composite fuel of a tetralin and a decalin is carried out on the catalyst heated by 100 degrees C or more. When naphthalene and hydrogen gas are generated and naphthalene and hydrogen gas are supplied, the hydrogenation reaction of the supplied naphthalene is carried out on the heated catalyst 200 degrees C or less, and a tetralin is generated, or a decalin is reproduced. In case a reaction playback combination tank generates a tetralin, the remaining heat of the catalyst after dehydrogenation termination can be used.

[0016] Also in the 2nd invention, when the hydrogen gas storage tank which stores the surplus

hydrogen gas discharged from the liberating tank can be formed further and a hydrogen gas storage tank is formed, the hydrogen gas in a hydrogen gas storage tank can be supplied to said reaction playback combination tank, and it can be used for the hydrogenation reaction of naphthalene. Moreover, you may make it supply hydrogen gas to a reaction playback combination tank from the exterior of hydrogen gas generation equipment like the above.

[0017] In the 1st and 2nd above-mentioned invention, the unreacted decalin recovery system which collects the unreacted decalins which did not carry out dehydrogenation can be prepared further. This collected unreacted decalin is returned to a reservoir tank, and it can be used as a original fuel, or in order to remove the naphthalene adhering to the wall surface of a liberating tank, it can be supplied to a liberating tank, or it can be supplied to a feeder or the 1st feeder.

[0018] Moreover, the amount of hydrogen gas generation is controllable as a predetermined value by establishing the hydrogen capacity detector which detects the hydrogen capacity produced by dehydrogenation, and the control means which controls the amount of the fuel on a catalyst so that the hydrogen capacity detected with the hydrogen capacity detector becomes beyond a predetermined value.

[0019] Naphthalene can be stored in a liberating tank and can be hydrogenated to predetermined timing. The tetralin generated by hydrogenation or the reproduced decalin can be supplied to a reservoir tank, a feeder, or the 1st feeder.

[0020] The above-mentioned hydrogen gas separation means can consist of any one of the cooling systems which cool the naphthalene and hydrogen gas which were produced by the adsorption transparency equipment which adsorbs naphthalene and a decalin and penetrates hydrogen gas, the hydrogen gas separation membrane, or the reaction. As a cooling system, the decalin naphthalene adsorption separation and hydrogen gas transparency equipment by high surface area activated carbon with a heating regenerative function can be used for the above-mentioned unreacted decalin list as the cooling system which carries out cooling separation of the hydrogen gas from the naphthalene produced by the reaction, and adsorption transparency equipment. With this decalin naphthalene adsorption separation and hydrogen gas transparency equipment, while adsorbing a decalin and naphthalene and penetrating only hydrogen gas with high surface area activated carbon, by heating by the heating regenerative function, a decalin and naphthalene break away and are reproduced from high surface area activated carbon. A catalyst can use either a carbon support Pt catalyst, a carbon support Pt-Ir compound metal catalyst, a carbon support Pt-Re compound metal catalyst and a carbon support Pt-W compound metal catalyst.

[0021] Since a tetralin carries out dehydrogenation of the fuel which uses a decalin as a principal component before the dehydrogenation of a decalin by using the composite fuel of a decalin and a tetralin, it can generate hydrogen gas promptly. Moreover, the naphthene fuel containing a decalin may be used as a fuel which uses a decalin as a principal component.

[0022] Moreover, a lot of [promptly] hydrogen gas than the dehydrogenation of a fuel can be generated before the dehydrogenation of a fuel by dissociating with the fuel which uses as a principal component the fuel or decalin which becomes the inside of a reservoir tank, or a tank other than a reservoir tank from a decalin, storing a tetralin, and carrying out dehydrogenation before the dehydrogenation of a fuel on the catalyst which had this tetralin heated. For this reason, the hydrogen generator of this invention is carried in the car which carried the fuel cell, and while being able to make startability good by carrying out dehydrogenation of TERORARIN at the time of starting, acceleration responsibility can be made good by carrying out dehydrogenation of the tetralin at the time of acceleration.

[0023] this invention -- a decalin / naphthalene reaction -- using -- **** -- a decalin -- the boiling point -- high -- the handling by ordinary temperature -- easy -- naphthalene -- sublimation and coagulation -- or separation with naphthalene and hydrogen gas is [that it is easy to carry out crystallization] easy. Moreover, naphthalene shows rocking nature (thixotropy) to the hydrocarbon system liquid phase matter containing a decalin and a tetralin, and tends to dissolve it, and playback of a decalin can use the stable technique well-known as aviation fuel from another side and naphthalene. Thereby, it can be safe, and can be environment-friendly and the hydrogen gas of a high grade can be generated.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to a drawing, the gestalt of operation of the 1st of this invention is explained to a detail. The gestalt of this operation carries the hydrogen gas generation equipment of the gestalt of operation of this invention in the electric vehicle in which the fuel cell which uses hydrogen gas as a fuel was carried. If the gestalt of this operation makes a decalin react under existence of an elevated-temperature catalyst, it will use the decalin / naphthalene reaction by which naphthalene and hydrogen gas are generated, and will not carry out adsorption storage of the hydrogen gas molecule, but will store it into a original fuel by the chemical bond.

[0025] It has the liberating tank 30 which separates hydrogen gas from the naphthalene supplied from the reaction tank 20 which the gestalt of this operation is equipped with the heater which heats the reservoir tank 10, the catalyst, and the catalyst which stores the decalin which is a original fuel, is made to carry out dehydrogenation on the catalyst which had the decalin supplied from the reservoir tank 10 heated as shown in drawing 1 , and generates naphthalene and hydrogen gas, and the reaction tank 20, and hydeogen-rich gas.

[0026] The charging line 12 which equipped the reservoir tank with the bulb V1 for supplying a decalin from an external gas station, an external refinery, etc. the first stage is attached in the reservoir tank 10. The end of the charging line 14 equipped with the feed pump P1 is attached in the wall surface by the side of the base of the reservoir tank 10. The other end of a charging line 14 branches to plurality, and each branching edge is connected to each of two or more decalin fuel injection equipments 16a, 16b, and 16c which constitute the decalin feeder 16 attached in the upper part of the reaction tank 20. The decalin feeder 16 supplies a decalin by injection or addition so that a decalin may be in a liquid membrane condition on a catalyst 18. This liquid membrane condition is in the condition in which the catalyst front face carried out humidity slightly by the decalin, and the amount of hydrogen gas generation becomes max at the time of the dehydrogenation in overheating (heating at the temperature exceeding the boiling point of a decalin), and a liquid membrane condition. This is because an invert ratio improves when the vapor rate of a decalin becomes so small that there is little substrate volume (volume of a decalin) and a vapor rate carries out dehydrogenation in the small and hot condition. That is, since a vapor rate is proportional to each of the temperature gradient of volume, heat transfer area and the source of heating, and the boiling point, a vapor rate will become small if there are few amounts of a liquid decalin. Since a liquid decalin exists in the state of liquid membrane also on a heating catalyst (for example, 200-350 degrees C), a catalytic activity site is whenever [high enough covering], and is always filled up by prompt adsorption of the decalin from the liquid phase. That is, the reactivity which was excellent rather than it made it react with a gas on a catalyst front face is acquired by carrying out dehydrogenation in the state of liquid membrane on a catalyst front face.

[0027] It consists of the 1st heater 22 which heats a catalyst 18 and a catalyst, and the catalytic-reaction machine which makes coincidence produce generation of heat and endoergic on the front reverse side of the high heat-conducting characteristic substrate with which the catalyst was established is formed in the base side of the reaction tank 20. The dehydrogenation side of a catalyst 18 supports a catalyst metal particle to a porous carbon carrier, and is constituted. The carbon support Pt catalyst using the metal of noble-metals systems, such as Pt, Pt-Ir, Pt-Re, and Pt-W, as a catalyst, a carbon support Pt-Ir compound metal catalyst, a carbon support Pt-Re compound metal catalyst, or a carbon support Pt-W compound metal catalyst can be used. Moreover, the metal of a nickel system may be used as a catalyst metal.

[0028] The 1st heater 22 is connected to the mounted dc-battery B through the switching element 23 by which on-off control is carried out, as shown in drawing 2 . Moreover, near this catalyst 18, the 1st temperature sensor 24 which detects the temperature Tc on the front face of a catalyst is attached.

[0029] The unreacted decalin recovery system 26 which is made to condense by cooling the unreacted gaseous-phase decalin which evaporated on catalyst 18 front face etc., and are collected is attached in the upper part of the reaction tank 20. This unreacted decalin recovery system 26 is equipped with a bulb V2 and a feed pump P2, and is connected to the reservoir tank 10 through the return piping 28 for returning an unreacted decalin to the reservoir tank 10. Moreover, through the charging line 32 equipped with the feed pump P3, this unreacted decalin recovery system 26 is attached in the wall surface of a liberating tank 30, and is connected to the injection valve 38 which

injects an unreacted decalin to the solid-state naphthalene which coagulated and adhered to the wall surface of a liberating tank 30. The 1st hydrogen pressure sensor 36 which detects the hydrogen capacity generated from the pressure of hydrogen gas is attached in this reaction tank 20.

[0030] The reaction tank 20 is connected to the liberating tank 30 through the charging line 34 equipped with the bulb V3. While having a heating regenerative function, adsorption treatment of the organic compounds, such as a decalin and naphthalene, is carried out, and the hydrogen demarcation membrane 40 which consists of a hydrogen permeation purification thin film which consisted of the high surface area activated carbon equipment for adsorption purification and palladium which make hydrogen refine and penetrate, and a palladium alloy is formed in the side attachment wall of a liberating tank 30. The hydrogen gas separated by this hydrogen demarcation membrane 40 is supplied to the mounted fuel cell which is hydrogen use equipment.

[0031] The cooling system 43 to which the exterior of a liberating tank 30 is made to carry out coagulation of the internal gas naphthalene by cooling the side attachment wall of a liberating tank 30 with air blast quenching or water cooling is arranged. By cooling a liberating tank with a cooling system 43, naphthalene coagulates, condensation dropping of the unreacted decalin is carried out at coincidence, and an unreacted decalin is separated from hydrogen gas. In order to refine the condensed hydrogen gas on the other hand and to remove naphthalene and a decalin completely, the hydrogen demarcation membrane 40 is used. Hydrogen gas is efficiently separable by using the film which cools the high high surface area activated carbon of capacity which adsorbs organic compounds, such as naphthalene and a decalin, for carrying out separation purification of the hydrogen gas, and penetrates only hydrogen gas, or the hydrogen demarcation membrane made from a palladium alloy. Moreover, the 2nd hydrogen pressure sensor 42 which detects the hydrogen capacity generated from the pressure of hydrogen gas is attached in this liberating tank 30. In addition, the naphthalene and the decalin which carried out cooling adsorption separation to activated carbon carry out balking playback suitably with heating. Moreover, the exhaust pipe 45 which equipped the liberating tank 30 with the bulb V6 for discharging the naphthalene stored in the liberating tank is formed, and the reserve hydrogen reservoir tank which is not illustrated for storing the surplus hydrogen gas generated superfluously may be connected to a liberating tank 30. In addition, the naphthalene solution stored in the liberating tank can be discharged from an exhaust pipe 45 to the naphthalene storage tank formed in the gas station etc.

[0032] With the gestalt of this operation, the playback tank 50 which hydrogenates naphthalene and reproduces a decalin or a tetralin further is formed. The playback tank 50 is connected to the naphthalene solution reservoir machine formed in the base side of a liberating tank 30 through the charging line 44 equipped with the bulb V4 and the feed pump P4.

[0033] It consists of the 2nd heater 54 which heats a catalyst 52 and a catalyst, and the catalytic-reaction machine which makes generation of heat and endoergic produce is formed in the base side of the playback tank 50. The hydrogenation side of a catalyst 52 supports a catalyst metal particle to a porous carbon carrier, and is constituted. As a catalyst, the carbon support Pt catalyst explained above, a carbon support Pt-Ir compound metal catalyst, a carbon support Pt-Re compound metal catalyst, or a carbon support Pt-W compound metal catalyst can be used. Moreover, the catalyst which used the metal of a nickel system as a catalyst metal may be used.

[0034] The 2nd heater 54 is connected to the mounted dc-battery B through the switching element 55 by which on-off control is carried out, as shown in drawing 2 . Moreover, near this catalyst 52, the 2nd temperature sensor 56 which detects the temperature Tc on the front face of a catalyst is attached.

[0035] Moreover, the hydrogen gas supply line 58 for supplying hydrogen gas is attached in the playback tank 50 from the facility of the hydrogen bomb prepared in the car exteriors, such as a gas station, electrolysis-of-water equipment, etc. The decalin and tetralin which this playback tank 50 made carry out the hydrogenation reaction of naphthalene and the hydrogen gas using a catalyst, makes generate a decalin or a tetralin, and were generated returned the bulb V5 and the feed pump P5, and are supplied to the reservoir tank 10 through piping 60.

[0036] As shown in drawing 2 , each of the above-mentioned decalin feeder 16, the unreacted decalin injection valve 38, pumps P1-P5, bulbs V1-V6, the hydrogen pressure sensors 36 and 42, temperature sensors 24 and 56, and switching elements 23 and 55 is connected to the control unit 62

which consisted of microcomputers etc.

[0037] Hereafter, the control routine by the control device of the gestalt of this operation is explained. Drawing 3 is what shows the main routine performed by ignition switch-on. In step 100, incorporate temperature T1c of the 1st catalyst first, and it judges whether it is below the predetermined temperature as which T1c was beforehand determined whenever [catalyst temperature] in step 102. When T1c is below predetermined temperature whenever [catalyst temperature], the 1st heater 22 is turned on in step 104, and when T1c is over predetermined temperature whenever [catalyst temperature], the 1st heater 22 is turned off in step 106. Thereby, it is controlled so that the skin temperature of the 1st catalyst turns into predetermined temperature. this predetermined temperature -- 200-500 degrees C -- desirable -- the temperature between 200-350 degrees C -- it can be made 280 degrees C still more preferably. This reason is if it will not be obtained with sufficient fuel cell output if it puts in another way, but the dehydrogenation made into the purpose has a high rate of reaction and possibility that a carbon deposit will arise when 350 degrees C is exceeded when predetermined temperature is made into less than 200 degrees C, and 500 degrees C is exceeded, are not practical.

[0038] At the following step 108, a decalin is supplied making the amount of supply increase from the specified quantity (amount just before liquid membrane is obtained on a catalyst front face) defined beforehand gradually, and it judges whether based on the average of the hydrogen pressure detected by the hydrogen pressure sensor 36 and the hydrogen pressure sensor 42 in the following step 110, whether hydrogen pressure's increasing and the amount of hydrogen generation of gas are increasing. It repeats returning to step 108, when hydrogen pressure is increasing, and increasing the decalin amount of supply gradually. Since a decalin is gradually supplied on the dry catalyst by this, a catalyst front face carries out humidity gradually, and goes and a decalin is supplied in the state of liquid membrane, a hydrogen yield approaches maximum.

[0039] Since it is the case where the decalin amount of supply is supplied to an excess from a liquid membrane condition, on the other hand when it is judged that hydrogen pressure is falling in step 110, it supplies decreasing the decalin amount of supply gradually in step 112. When it judges whether hydrogen pressure fell at step 114, it repeats returning to step 112 and decreasing the decalin amount of supply gradually when hydrogen pressure goes up, and hydrogen pressure falls, it repeats returning to step 108, increasing gradually and supplying the decalin amount of supply.

[0040] Thereby, a decalin is always held in the state of liquid membrane on a catalyst front face, and a decalin is supplied so that the hydrogen pressure of hydrogen generation of gas, i.e., the amount, may become max.

[0041] Thus, a liberating tank 30 is supplied with the decalin and naphthalene of a gaseous phase by opening a bulb V3, and a decalin is condensed in a liberating tank 30 by cooling by the cooling system 43, and coagulation of the naphthalene is carried out, hydrogen gas is separated from the decalin and naphthalene of a minute amount by the hydrogen demarcation membrane 40, the generated hydeogen-rich gas is discharged, and the hydrogen gas of a high grade is supplied to a fuel cell. The mounted dc-battery B is supplied, and stores electricity the power generated with the fuel cell, and it is supplied to loads, such as mounted electronic autoparts, while it is supplied to the motor carried in the electric vehicle and a motor drives it.

[0042] In addition, the hydrogen separation efficiency by the hydrogen demarcation membrane can be raised by changing the hydrogen gas in a liberating tank into pressurization or a high-pressure condition, or making the pressure by the side of the hydrogen gas appearance of a liberating tank into low voltage (for example, negative pressure). Although the example which heats a catalyst at a heater was explained above, a catalyst may be heated using the exhaust heat generated with a fuel cell, surplus hydrogen gas, a methylcyclohexane, the low-boiling point hydrocarbon impurity steam generated within the decalin reservoir tank are burned, and a catalyst may be heated.

[0043] Drawing 16 is a shown thing which shows the example which the low-boiling point hydrocarbon impurity steam (hydrocarbon gas) generated in the decalin reservoir tank is burned, and heats a catalyst. The catalyst 18 is constituted by catalyst 18A by the side of the dehydrogenation constituted as mentioned above, and transition-metals oxide-catalyst 18B by the side of the oxidation prepared in the rear face by the side of a dehydrogenation, and catalyst 18A and catalyst 18B are supported through the high heat-conducting characteristic substrate. Combustion chamber 18C is

formed in the transition-metals oxide-catalyst 18B side, and this combustion chamber 18C is opened for free passage by the mixer 23 which mixes hydrocarbon gas and air through piping 21. The air supply tubing 25 equipped with the bulb V7 is connected to the mixer 23, and the mixer 23 is connected to the part with which the hydrocarbon gas of the decalin reservoir tank 10 is filled through the steamy charging line 27 equipped with the bulb V8.

[0044] A catalyst 18 carries out complete oxidation of the mixture of air to the hydrocarbon gas supplied from a decalin storage tank by the rear face by the side of a dehydrogenation by the transition-metals oxide catalyst, and supplies required dehydrogenation endothermic-reaction heat.

[0045] Moreover, although the example which stores a decalin in a reservoir tank as a fuel above was explained, the fuel which uses as a principal component the decalin which mixed the decalin and the tetralin, or the naphthene hydrocarbon fuel containing a decalin may be used, and the reservoir tank which stores a decalin may form independently the tetralin reservoir tank which stores a tetralin. Since dehydrogenation occurs more promptly than a decalin, the tetralin is effective to generate hydrogen gas promptly like at the time of starting of a car, and acceleration by using a tetralin.

[0046] While hydrogen gas generation processing shown in drawing 3 is performed, interruption Lee Ching who shows drawing 4 is performed for every predetermined time, it is judged in step 120 whether it is unreacted decalin recovery timing, when it is unreacted decalin recovery timing, unreacted decalin recovery processing is set up in step 122, and a return is carried out to a main routine. The back bulb V2 by which the bulb V2 was opened and the predetermined time drive of the pump P2 was carried out by this is closed, a pump P2 is suspended, and the decalin collected by the unreacted decalin recovery system 26 is supplied to the specified quantity reservoir tank 10 through a return line 28.

[0047] On the other hand, when it is judged at step 120 that there is nothing to unreacted decalin recovery timing, naphthalene removal processing is set up in step 124, and a return is carried out to a main routine. Thereby, an injection valve 38 is opened, and the predetermined time drive of the pump P3 is carried out, and it is injected by the naphthalene in which the unreacted decalin collected by the unreacted decalin recovery system 26 has adhered to liberating tank 30 wall surface from the injection valve 38. The naphthalene which has adhered to the wall surface of a liberating tank by this dissolves, and it is removed from a wall surface, and is stored in the base side of a liberating tank. And when a car stops, it is discharged by opening the bulb V6 prepared in the liberating tank 30 by the recovery tank formed in the gas station etc. It is hydrogenated using the hydrogen gas generated by the hydrogen bomb prepared in the gas station etc., and electrolysis-of-water equipment, or is hydrogenated in a refinery etc., a decalin is reproduced, and the naphthalene collected by the recovery tank is again supplied to a reservoir tank as a original fuel in a gas station etc.

[0048] In addition, in case the naphthalene adhering to a liberating tank wall surface is removed, it is desirable to vibrate a liberating tank using the excitation equipment which is not illustrated while injecting an unreacted decalin to the naphthalene adhering to a wall surface. Moreover, since a liberating tank vibrates with the irregularity of a road surface even if it does not use excitation equipment while running the road surface whose electric vehicle was ruined, it may be made to carry out while running the road surface whose electric vehicle was ruined in this naphthalene removal processing. In this case, excitation equipment is unnecessary. In addition, the coagulated naphthalene may be removed to inject high-pressure Ayr, or may form a heater in a liberating tank wall surface, and may heat and remove it to predetermined temperature (for example, about 80 degrees C).

[0049] If a car is stopped and an ignition switch is turned off, while the interruption routine of drawing 5 will be started, suspending a pump P1 in step 130, stopping the decalin feeder 16 and suspending decalin supply, generation of hydrogen gas is stopped by turning off the 1st heater 22. In addition, what is necessary is just to store the generated hydrogen gas in the reserve hydrogen storage tank which is not illustrated, since a small amount of hydrogen gas is generated even after suspending decalin supply.

[0050] In the following step 134, T2c is incorporated whenever [catalyst temperature / of the 2nd catalyst]. Judge whether it is below predetermined temperature T2o as which T2c was beforehand determined whenever [catalyst temperature] in step 136, and when T2c is below treatment temperature T2o whenever [catalyst temperature] The 2nd heater 54 is turned on in step 138, and when whenever [catalyst temperature] is over treatment temperature, the 2nd heater 54 is turned off

in step 140. Thereby, it is controlled so that whenever [catalyst temperature] turns into predetermined temperature. this predetermined temperature -- the temperature between 150-200 degrees C -- the temperature of about 150 degrees C is preferably employable.

[0051] At the following step 142, a bulb V4 is opened, a pump P4 is driven, and the mixed liquor of naphthalene and an unreacted decalin is supplied to the playback tank 50 through a charging line 44. Moreover, the hydrogen gas obtained from the hydrogen bomb or electrolysis-of-water equipment which can come, simultaneously is formed in the gas station is supplied to a playback tank, a naphthalene hydrogenation reaction is performed on the catalyst 52 controlled by predetermined temperature, a decalin is reproduced, a bulb V5 is opened, a pump P5 is driven, and playback decalins are collected on the reservoir tank 10 through a charging line 60. As for the hydrogen gas in a playback tank, at this time, it is desirable to make it pressurization or high pressure.

[0052] In addition, when performing naphthalene hydrogenation simply and promptly, make whenever [catalyst temperature] into low temperature from the above, a tetralin is made to generate without pressurizing hydrogen gas, and you may make it supply it to a reservoir tank.

[0053] Although the example which carries the playback tank 50 in a car was explained above, a playback tank may be installed in a gas station etc., the hydrogen obtained by electrolyzing water in a gas station etc. may be supplied, and a decalin may be reproduced.

[0054] Next, the gestalt of the 2nd operation is explained with reference to drawing 6 . The gestalt of this operation switches decalin dehydrogenation and a naphthalene hydrogenation reaction using one reaction playback combination tank which made one the reaction tank and playback tank of a gestalt of the 1st operation, and is made to perform them, and a fuel can use the fuel used with the gestalt of the 1st operation. In addition, in drawing 6 , the same sign is given to a corresponding part with drawing 1 , and explanation is omitted.

[0055] As shown in drawing 6 , with the gestalt of this operation, it replaces with the reaction tank and playback tank of drawing 1 , and the reaction playback combination tank 70 is formed. The reactor which becomes the reaction playback combination tank 70 from the catalyst 66 of a noble-metals system explained by the heater 68 and the above which are used for the time of decalin dehydrogenation and naphthalene hydrogenation reaction time is formed. Moreover, the decalin recovery system 64 which collects an unreacted decalin and the reproduced decalins (it is a tetralin when reproducing a tetralin) in the state of the liquid phase is formed in the upper part of the reaction playback combination tank 70. This decalin recovery system 64 is connected to the reservoir tank 10 through the return line 28.

[0056] Moreover, the reserve hydrogen storage tank 72 which stores the surplus hydrogen gas separated with the liberating tank 30 is formed, and this reserve hydrogen storage tank 72 is connected to the reaction playback combination tank 70 through the piping 76 equipped with the bulb V8 while connecting with the hydrogen gas discharge side of a liberating tank 30 through the piping 74 equipped with the bulb V7.

[0057] With the gestalt of this operation, if an ignition switch is turned on, as drawing 3 explained, a catalyst 66 will be heated by 200-350 degrees C at a heater 68, a decalin will be supplied in the state of liquid membrane, and hydrogen gas will be generated. While the generated hydrogen gas is separated by the liberating tank 30 as high grade hydrogen gas and a fuel cell is supplied, surplus hydrogen gas is stored in the reserve hydrogen storage tank 72 by opening a bulb V7. At this time, as the gestalt of the 1st operation of the above explained, removal processing of the naphthalene which unreacted-decalin-recovery-processed, and reached, coagulated to predetermined timing, and adhered to the liberating tank wall surface is performed.

[0058] While decalin supply on a reaction playback combination tank is suspended as explained above since the generation of electrical energy by the fuel cell will be suspended if an ignition switch is turned off, 150-200 degrees C of temperature of a catalyst are preferably controlled by the temperature of about 150 degrees C. Moreover, the naphthalene currently stored by the liberating tank 30 and the hydrogen gas stored in the reserve hydrogen storage tank 72 are supplied to the reaction playback combination tank 70, and the decalin which the decalin was reproduced by the naphthalene hydrogenation reaction and reproduced under pressurization or high-pressure hydrogen gas is supplied to a decalin reservoir tank through a return line.

[0059] Since the temperature of a catalyst is an elevated temperature, you may make it return the

tetralin which generated and generated the tetralin using the remaining heat of a catalyst to a reservoir tank immediately after ignition switch-off. In this case, the original fuel which a tetralin is mixed and uses a decalin as a principal component is supplied to the catalyst of a reaction playback combination tank in the state of liquid membrane. Since the remaining heat of the catalyst after dehydrogenation termination can be used in case a reaction playback combination tank generates a tetralin, a tetralin can be generated without adding energy further, in case it generates.

[0060] According to the gestalt of this operation, since the reaction tank and the playback tank were constituted from one reaction playback combination tank, equipment can be miniaturized. Moreover, since one catalyst performed decalin dehydrogenation and naphthalene hydrogenation and the remaining heat by the decalin dehydrogenation immediately after ignition-off is used for naphthalene hydrogenation, energy expenditure can be lessened.

[0061] Next, other examples, such as a reactor, are explained. The example explained below is applicable to the gestalt of each above-mentioned operation.

[0062] The reactor of drawing 7 arranges a catalyst 82 so that the conductor 80 heated by combustion of heating at a heater, the remaining heat of a fuel cell, or surplus hydrogen gas etc. may be inserted. A decalin is supplied to each catalyst 82 in the state of liquid membrane from the fuel injection equipment of a decalin feeder.

[0063] A wave-like reactor is used for drawing 8 (A). In the decalin feeder 86 of the pair by which the jet section 84 in which many jet holes were drilled was arranged in the shape of a ctenidium, as shown in drawing 8 (B), it arranges and the decalin feeder is constituted so that the jet section of the decalin feeder of another side may be located between the jet sections of one decalin feeder. Since the reactor which arranges and constituted the catalyst 82 so that a conductor 80 might be inserted like drawing 7 arranges the catalyst on both sides of a conductor according to each above-mentioned reactor arranged by being crooked in the shape of a wave so that it may be located between the jet sections of each decalin feeder, it can raise the thermal efficiency in decalin dehydrogenation and naphthalene hydrogenation.

[0064] Drawing 9 shows other examples of an unreacted decalin recovery system. In order to collect efficiently the naphthalene produced by the unreacted decalin and decalin dehydrogenation, this unreacted decalin recovery system approaches the catalyst 82 of a reaction tank, and is arranged. The catalyst 82 is established on the conductor 80 which supports a catalyst. This unreacted decalin recovery system approached the catalyst as much as possible, has been arranged, and is equipped with two or more cooling sections which cool a gas gradually. The 1st cooling section 85 which approached the catalyst most is used in order to liquefy a gaseous-phase decalin, and it cools the gas which was supplied from the decalin feeder 86 and evaporated with the catalyst to the 1st predetermined temperature (for example, 80-190 degrees C). Thereby, a decalin is liquefied and it is again supplied on a catalyst. Moreover, the 2nd cooling section 87 located above the 1st cooling section 85 cools the gas which passed the 1st cooling section 85 to the 2nd predetermined temperature (for example, 80 degrees C or less) lower than the 1st predetermined temperature. Thereby, coagulation of the naphthalene is carried out and it is supplied to a naphthalene recovery tank.

[0065] In the example of drawing 9, since naphthalene is coagulated within a reaction tank, the cooling system which cools a liberating tank becomes unnecessary. Moreover, in this example, since it can liquefy quickly, the decalins which evaporated can be collected and it can return on a catalyst again, hydrogen gas generation effectiveness and a generation rate can be raised.

[0066] Drawing 10 shows the configuration which heats a catalyst using exhaust heat of hydrogen use equipments, such as a fuel cell. It combines in the shape of a rectangle, and the catalyst is constituted so that a cavity may produce six tabular catalysts 18A-18D inside, while a reaction side turns to an outside and a heating surface counters.

[0067] A decalin is supplied in the state of liquid membrane from the decalin feeder 86, and inside, exhaust heat of hydrogen use equipment conducts and is heated at the reaction side side of a catalyst. In addition, this exhaust heat is applicable also to catalyst heating of the recovery tank 90 and naphthalene removal of a liberating tank.

[0068] Drawing 11 shows other examples of a reactor, a catalyst 92 is formed disc-like and a decalin is supplied from the decalin feeder 86 to a part of catalyst front face. While a catalyst makes one

revolution when a decalin is supplied superfluously since the decalin feed zone on a catalyst will move gradually, if a decalin is supplied from a decalin feeder where a catalyst is rotated, a liquid membrane condition can be generated by part for the decalin feed zone on a catalyst, and thereby, hydrogen gas can always be generated in a high hydrogen gas conversion ratio.

[0069] Drawing 12 is the same configuration as drawing 8 (A) and abbreviation, and arranges the reactor which consists of a conductor 80 and a catalyst 82 between the jet sections 84 using the decalin feeder 86 which arranged the jet section 84 which equipped right and left with many jet holes in the shape of a ctenidium.

[0070] Drawing 13 carries out arrangement of the piston 41 which consisted of hydrogen gas separation membranes in the liberating tank 30 on which it can be slid. Since it is resisted and moved to the energization force of an energization means by being energized by energization means, such as a spring, in the direction in which the volume of a liberating tank 30 always decreases, and supplying hydeogen-rich gas in a liberating tank and this piston 41 can make the hydeogen-rich gas in a liberating tank 30 pressurization or a high-pressure condition, it can improve hydrogen gas separability ability and can supply high grade hydrogen to hydrogen use equipment. In addition, although hydrogen gas was changed into the high-pressure condition using the piston with the gestalt of this operation, hydrogen gas can also be changed into a high-pressure condition by replacing with a piston and using a hydrogen pressurizer. In addition, in drawing 13, hydrogen gas separability ability can also be improved by making the hydrogen gas appearance side of a hydrogen demarcation membrane into negative pressure.

[0071] Drawing 14 arranges the reactor 96 which becomes hydrogen use equipments, such as a fuel cell, from the direct hydrogen demarcation membrane 40, and a catalyst and a conductor, supplies a decalin from the exterior of hydrogen use equipment, and it supplies hydrogen gas to hydrogen use equipment, without using piping. Since the direct hydrogen demarcation membrane and the reactor have been arranged to hydrogen use equipment, while being able to miniaturize equipment according to this example, the exhaust heat from hydrogen use equipment can be used efficiently.

[0072] Drawing 15 shows notionally how to remove the naphthalene adhering to a liberating tank wall surface. This naphthalene is removable with heating by warm water (for example, 80 degrees C or more) and the current, supply of high-pressure Ayr, vibration, etc.

[0073] With the gestalt of the above-mentioned operation, although the mounted fuel cell was explained to the example as hydrogen use equipment, this invention is applicable to hydrogen use equipments other than a mounted fuel cell.

[0074]

[Effect of the Invention] Since he is trying to separate the hydrogen gas generated using the decalin / naphthalene reaction according to this invention as explained above, the hydrogen gas of a high grade is supplied to hydrogen use equipment, and the effectiveness that the effectiveness of hydrogen use equipment can be improved is acquired.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 2] It is the block diagram showing the control device of the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 3] It is the block diagram showing **** for the main routine of the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 4] It is the flow chart showing the interruption routine carried out for every predetermined time of the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 5] It is the flow chart showing the interruption routine interrupted by ignition ISUITCHIOFU in the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 6] It is the schematic diagram showing the gestalt of operation of the 2nd of this invention.

[Drawing 7] It is the schematic diagram showing other examples of the reactor of this invention.

[Drawing 8] (A) is the schematic diagram showing the example of further others of the reactor of this invention, and (B) is the enlarged drawing of the B section of (A).

[Drawing 9] It is the schematic diagram showing a reactor and a cooling system.

[Drawing 10] It is the schematic diagram showing the reactor using exhaust heat.

[Drawing 11] It is the schematic diagram showing the reactor using the catalyst of rotation discoid.

[Drawing 12] (A) is the schematic diagram showing the example of further others of the reactor of this invention, and (B) is the enlarged drawing of the B section of (A).

[Drawing 13] It is the schematic diagram showing the liberating tank which makes the interior pressurization or high pressure.

[Drawing 14] It is the schematic diagram showing the hydrogen generation equipment incorporating a hydrogen demarcation membrane to hydrogen use equipment.

[Drawing 15] It is the conceptual diagram showing the condition of removing the naphthalene adhering to a tank wall surface.

[Drawing 16] It is the schematic diagram showing other examples for a catalyst heating unit of the gestalt of this operation.

[Description of Notations]

10 Reservoir Tank

20 Reaction Tank

30 Liberating Tank

40 Hydrogen Demarcation Membrane

50 Playback Tank

[Translation done.]

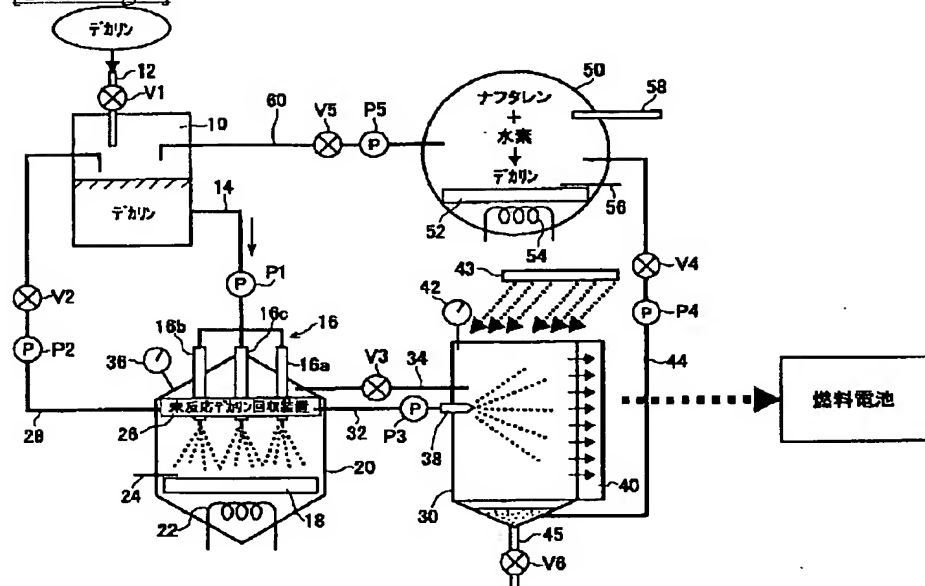
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

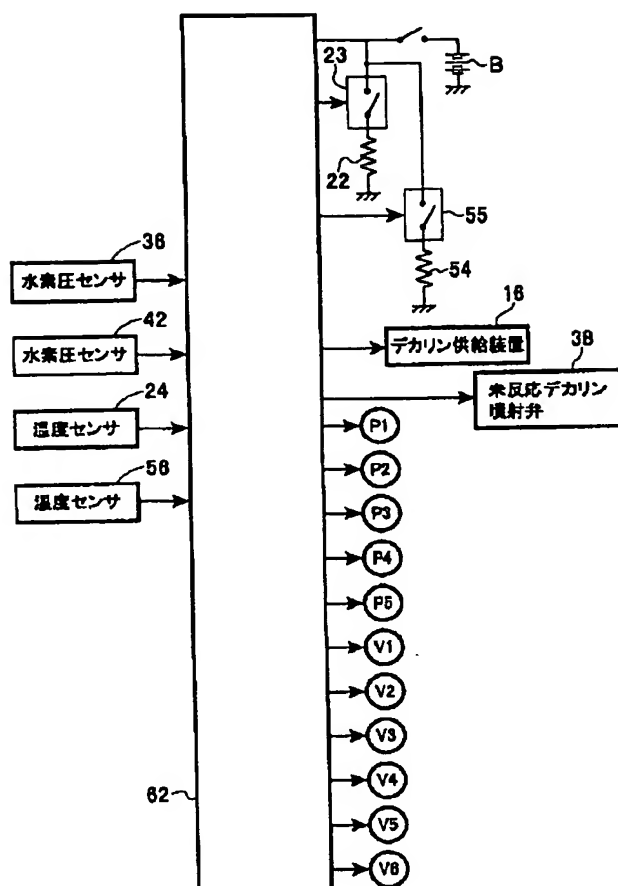
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

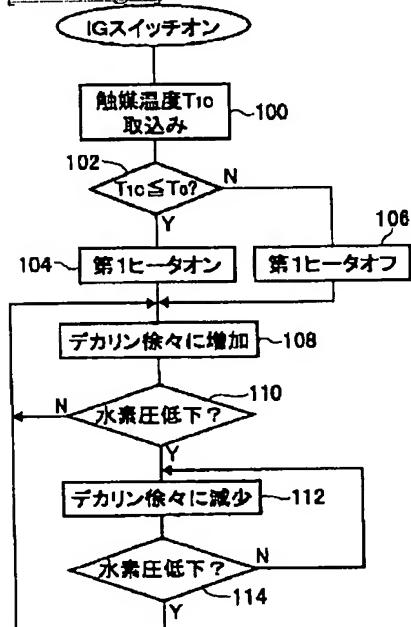
[Drawing 1]



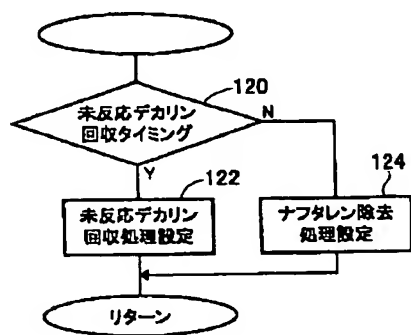
[Drawing 2]



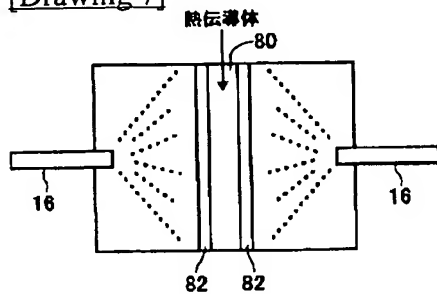
[Drawing 3]



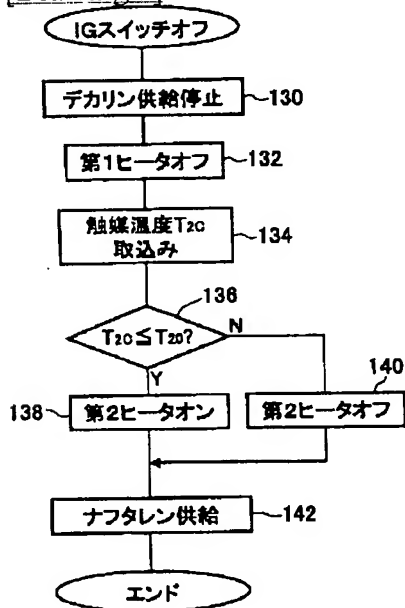
[Drawing 4]



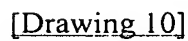
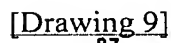
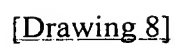
[Drawing 7]

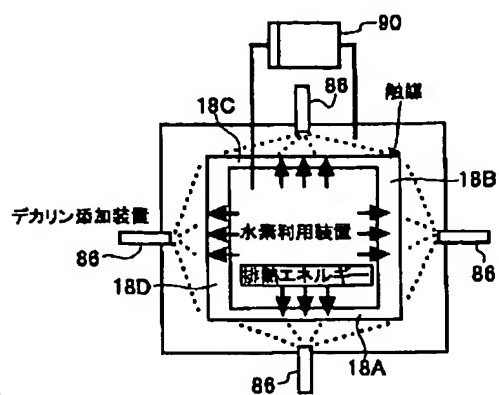


[Drawing 5]



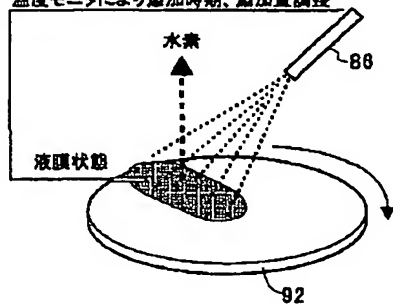
[Drawing 6]



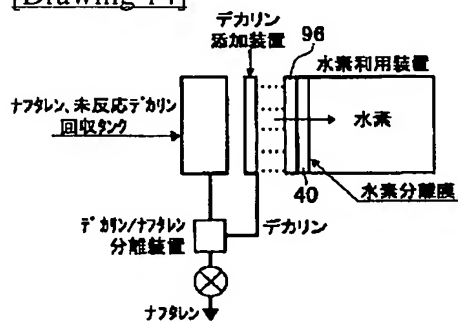


[Drawing 11]

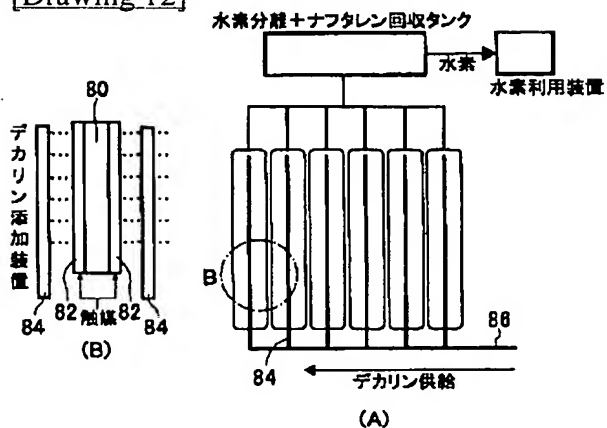
温度モニタにより添加時期、添加量調整



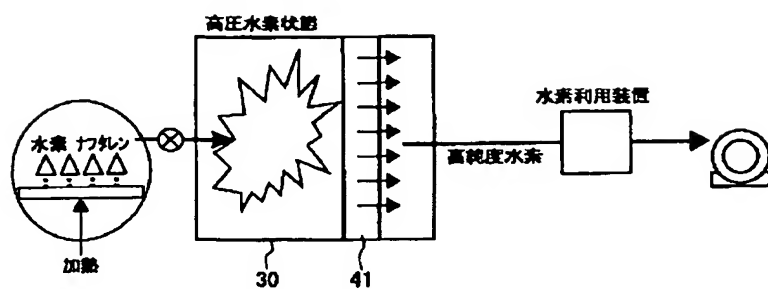
[Drawing 14]



[Drawing 12]

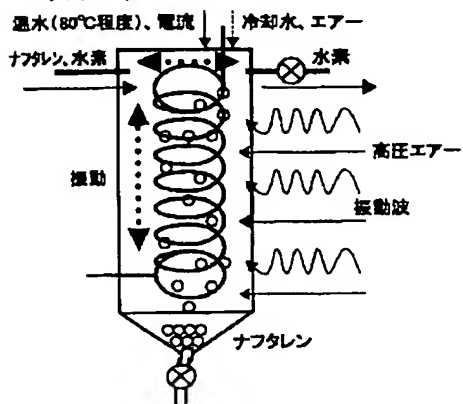


[Drawing 13]

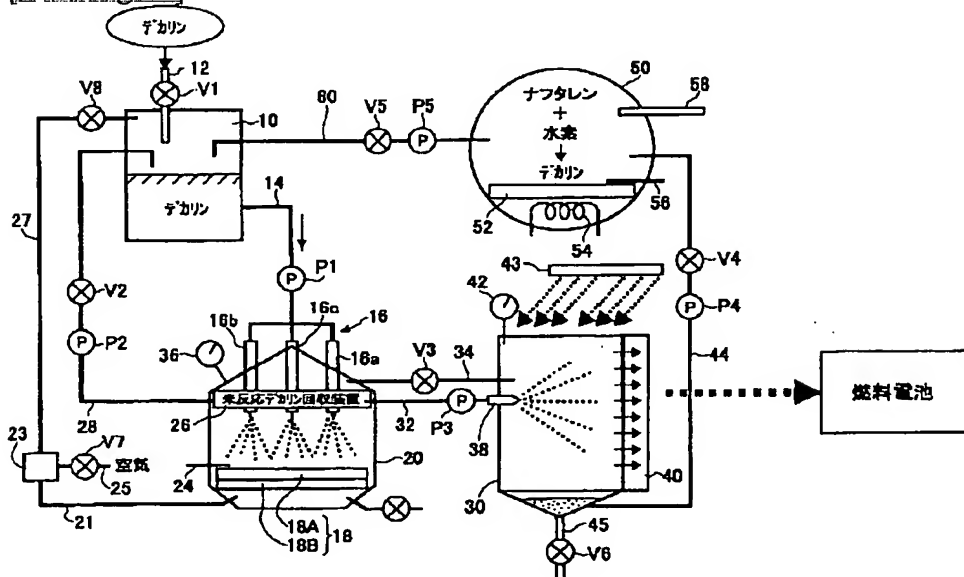


[Drawing 15]

ナフタレン除去



[Drawing 16]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.